Das

Benzyl-aethyl-meta-amidophenol

und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Theodor Sproesser
aus Stuttgart.

Stuttgart.
Verlag für Naturkunde (Sproesser & Naegele).
1906.

Von der Fakultät angenommen am 27. Juni 1906.

Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

Meinen Eltern.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Bülow ausgeführt.

Für die freundliche Förderung meiner Arbeit und das mir jederzeit bewiesene Interesse erlaube ich mir, ihm meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Auch Herrn Professor Dr. W. Wislicenus sage ich für das mir während meines Studiums entgegengebrachte freundliche Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

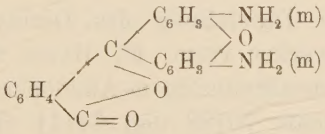
https://archive.org/details/IA41547025_0082

Einleitung und theoretischer Teil.

Bis zum Jahr 1887 war das Meta-oxydimethyl-(aethyl)-anilin in der wissenschaftlichen Literatur nicht beschrieben worden.

Erst zu der angegebenen Zeit erlangte es eine hervorragende Bedeutung durch die Erfindung Cérésole's, welcher durch Kondensation von Meta-oxy-dialkyl-anilin mit Phtalsäureanhydrid die ersten Repräsentanten der jetzt so bekannten und technisch wichtigen Rhodaminfarbstoffe darstellte. (D.R.P. No. 44002 vom 13. November 1887[1].)

Das grundlegende, von dem genannten Forscher hergestellte **Rhodamin**, ein Phtalein des m-Amidophenols, hat entsprechend seiner Bildung aus Phtalsäureanhydrid und m-Amidophenol die Formel:



Indem hierin die Amidowasserstoffatome durch Alkylreste ersetzt wurden, ergaben sich Rhodamine von tieferem bläulicherem Farbton. Da aber die Gewinnung dieser alkylierten Rhodamine aus Phtalsäureanhydrid und 2 Molekülen des schon gebildeten und reinen Dialkyl-m-amidophenols bessere und einheitlichere Produkte lieferte, als die nachherige Alkylierung des fertigen obigen einfachsten Rhodamins, so arbeitete Cérésole zugleich Verfahren zur Darstellung des dimethylierten, bezw. diaethylierten m-Amidophenols aus.

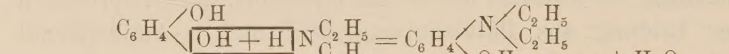
---

[1] Friedländer II. 68.

Nach diesen Herstellungsverfahren, die gleichfalls in dem genannten Patent 44002 der Badischen Anilin- und Sodafabrik angegeben sind, erfolgt die Bildung des Dimethyl-(aethyl)-m-amidophenols durch Diazotierung und nachheriges Verkochen der von Groll[1] beschriebenen m-Amidoverbindungen des Dimethyl- bezw. Diaethylanilins.

Einfacher erhält man nach demselben Patent das Dimethyl-(aethyl)-m-amidophenol durch direkte Behandlung des m-Amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen oder durch Erhitzen des m-Amidophenolchlorhydrats mit Methyl- bezw. Aethylalkohol im Autoklaven bei 170°.

Diesen Darstellungsarten der Badischen Anilin- und Sodafabrik reihten sich solche anderer Fabriken an, so das Verfahren der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Diese führte die m-Sulfosäure des Dialkylanilins durch die Natronschmelze in das entsprechende Phenol über[2], während A. Leonhardt & Co.[3] in Mühlheim bei hoher Temperatur im Autoklaven Dimethyl- bezw. Diaethylamin auf Resorcin einwirken ließen; auf diese Weise wurde die eine der beiden Hydroxylgruppen durch die dialkylierte Amidogruppe ersetzt, gemäß der Formel:



Eine weitere Darstellung des Dialkyl-m-amidophenols gelang den Farbwerken vorm. Fr. Bayer & Co. Elberfeld[4], indem sie die monoalkylierten m-Amidophenolsulfosäuren III und IV[5] der Patente 70788 und 74111 (K. Oehler Offenbach) in alkalischer oder neutraler Lösung mit alkylschwefelsauren Salzen erhitzten: Zu gleicher Zeit erfolgt die Alkylierung und der Austritt der Sulfogruppe unter Ersatz durch Wasserstoff, nach der Formel:

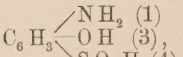
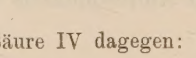
---

[1] B. 19. 200.

[2] D.R.P. 44792. Friedl. II. 11.

[3] D.R.P. 49060. Friedl. II. 14.

[4] D.R.P. 82765. Friedl. IV. 108.

[5] m-Amidophenolsulfosäure III hat vermutlich die Konstitution:  die Säure IV dagegen:  Friedl. III. 59.

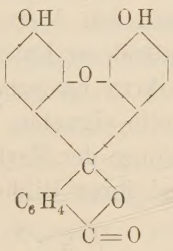
$$C_6H_3\begin{cases}NHR\ (1)\\OH\ (3)\\SO_3Na\end{cases} + SO_4{<}\begin{matrix}R\\Na\end{matrix} + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}NR_2\ (1)\\OH\ (3)\end{matrix} + 2\,NaHSO_4.$$

Die Monoalkylierung der m-Amidophenolsulfosäuren III und IV geschah durch deren Behandeln mit 1 Molekül Kali und 1 Molekül Jodmethyl im Autoklaven bei 100 bis 110° in wässeriger Lösung.

Die Reinigung der technischen Dialkyl-m-amidophenole, von denen besonders das diaethylierte Produkt in unreinem Zustande große Neigung zum Verharzen zeigt, geschieht nach Biehringer[1] durch ziemlich umständliches Umkristallisieren aus Ligroin, oder besser nach v. Meyenburg[2] durch Destillation im luftverdünnten Raume und eventuelles Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff.

Indem nun, wie schon eingangs erwähnt, die so gewonnenen Dialkyl-m-amidophenole in den Eosin-(Fluorescein)-prozess eingeführt wurden, erlangten sie bei der Wichtigkeit der aus ihnen dargestellten Farbstoffe große technische Bedeutung.

Die **Eosine**, zur Klasse der Phtaleine gehörig, leiten sich ab vom Fluorescein, dem Kondensationsprodukt aus 1 Molekül Phtalsäureanhydrid und 2 Molekülen Resorcin:



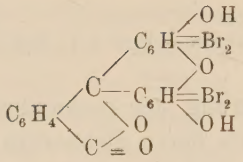
Das Fluorescein selbst hat infolge seinen geringen Echtheit keine praktische Bedeutung. Immerhin findet sein Kali- bezw. Natronsalz unter dem Namen Uranin technische Verwendung.

Von weit größerer Wichtigkeit sind die Halogensubstitutionsprodukte des Fluoresceins, die nach dem von Caro 1874 entdeckten Tetrabromfluorescein:

---

[1] J. Pr. 54. 221.

[2] Habilitationsschrift Tübingen 1895 B. 29. 502.

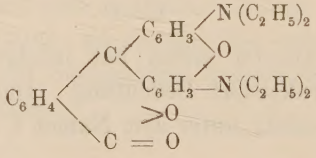


als Eosine bekannt sind.

Durch Einführung von weniger als 4 Bromatomen in das Fluorescein, durch Bildung des Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalzes und der Äther der freien Hydroxylgruppe, durch Ersatz der Bromatome durch Jod, und durch Einführung von Nitrogruppen in den Fluoresceinrest, endlich durch Substitution der H-Atome des Phtalsäurerests entstehen die geschätzten Farbstoffe der Eosinklasse.

Sie alle zeichnen sich aus durch hervorragende, leuchtende Schönheit und durch prächtige Fluoreszenz, besitzen aber nur ganz geringe Lichtechtheit. Sie sind, wie ihre Konstitution zeigt, Säurefarbstoffe und finden hauptsächlich in der Seidenfärberei und Lackfabrikation Verwendung, seit neuester Zeit auch im Woll- und teilweise auch im Kattundruck[1].

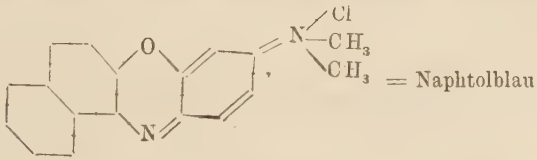
Zu diesen prachtvollen Farbstoffen kamen nun durch die Erfindung Cérésole's die äußerst wertvollen **Rhodamine**, die bei gleicher, wenn nicht noch größerer Schönheit als die sauren Eosine, vor diesen den Vorzug größerer Licht- und Waschechtheit und bedeutenderer Farbstärke besitzen. Da sie sich außerdem infolge ihres basischen Charakters zur Färbung tannierter Baumwolle eigneten, war ihr Erscheinen ein Ereignis in der Entwicklung der Farbstoffchemie. Ihre Konstitution ist, entsprechend ihrer Bildungsweise:



Nachdem so die große technische Bedeutung der Dialkyl-m-amidophenole erkannt worden war, beschäftigte sich Th. Reissig mit der Nitrosoverbindung des Dimethyl-m-amidophenols zur Herstellung der sogenannten **Oxazine**. Diese

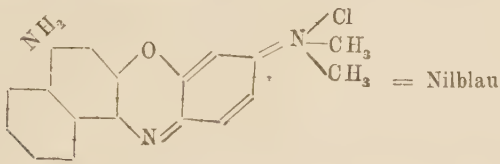
[1] v. Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie.

von Meldola im Jahre 1879 entdeckten[1] und zuerst nach ihm benannten, meist blauen, bezw. violetten Farbstoffe entstanden durch Erhitzen von 1 Molekül β-Naphtol mit 1 Molekül salzsaurem Nitrosodimethylanilin und haben die Formel:



= Naphtolblau

Indem Reissig[2] an Stelle des Nitrosodimethylanilins das Nitrosoderivat des m-Oxy-dimethyl-(aethyl)-anilins darstellte und dieses nun in Form seines salzsauren Salzes in einem geeigneten Verdünnungsmittel, z. B. Essigsäure, mit salzsaurem α-Naphtylamin bei etwa 100° kondensierte, gelangte er zu einem Körper analoger Konstitution:



= Nilblau

Dieser stark basische blaue Farbstoff fand in Form seines leichter löslichen schwefelsauren Salzes infolge seiner prachtvollen Färbeeigenschaften unter der Bezeichnung Nilblau sehr schnell Eingang in die Baumwollfärberei.

Von diesen ersten Repräsentanten der Rhodamine und Nilblau ausgehend, schuf die Technik eine große Anzahl ähnlich zusammengesetzter Verbindungen, wobei sie sich indes zunächst stets nur des Dimethyl- oder Diaethylderivats des m-Amidophenols bediente.

Beim Suchen nach neuen Verbindungen in der Rhodaminreihe, welche die Nuance vertiefen, bediente sich zuerst die Badische Anilin- und Sodafabrik[3] statt des dialkylierten m-amidophenols des **Benzyl-aethyl-m-amidophenols** zur Herstellung des Diaethyldibenzylrhodamins, bezw. seiner Sulfosäuren.

[1] B. 12. 2065.
[2] D. R. P. 45268. Friedl. II. 173.
[3] D. R. P. 59996. Friedl. III. 168.

In diesem Patent 59996 erscheint das Benzyl-aethyl-m-amidophenol, das den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet, zum ersten Male in der Literatur; hier ist zum ersten Male eine Darstellungsweise dieses tertiären m-Amidophenols gegeben. Auch in den Patenten 97015, 98971 und 98972 erscheint es.

In der wissenschaftlichen Literatur liegt über das Benzyl-aethyl-m-amidophenol nur eine einzige Arbeit von Gnehm und Scheutz[1] vor. Diese enthält indessen nur eine Darstellungsmethode, die sich im Prinzip mit der des Patents 59996 deckt, und einige wenige seiner Eigenschaften, dazu noch die durch die Patente bekannt gewordene Kondensation mit Phtalsäureanhydrid.

Ein eingehendes Studium dieses, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, für die Technik wichtigen m-Amidophenols ist in der Literatur bis jetzt noch nicht veröffentlicht; vielleicht, weil die chemischen Eigenschaften dieses Körpers, seine Reindarstellung und Verarbeitung bei seiner charakteristischen Eigenschaft: äußerst leicht harzige, schwer oder nicht kristallisierende verschmierende Verbindungen zu liefern, keineswegs dazu geeignet sind, das Arbeiten mit ihm angenehm zu machen. Denn schon die Darstellung des Benzyl-aethyl-m-amidophenols in reiner und zur Synthese brauchbarer Gestalt aus dem technischen Produkte ist bei der unangenehmen Neigung der ihm reichlich beigemengten harzigen Verunreinigungen, mit dem reinen Phenol zusammen in Lösung zu gehen, mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden. Hierin scheint auch der Grund dafür zu liegen, daß seine Eigenschaften in der erwähnten Arbeit von Gnehm und Scheutz ziemlich kurz beschrieben worden sind. Es fehlt z. B. die Angabe des Schmelzpunkts.

Wohl zeigt das Benzyl-aethyl-m-amidophenol eine ganz gute Kristallisierfähigkeit, bedauerlicherweise aber erst, wenn es schon in absolut reiner Form isoliert ist. Alle Versuche, das technische Produkt durch Kristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel zu reinigen, schlugen vollkommen fehl.

---

[1] J. Pr. 63. 423.

Einzig und allein aus dem bei 35—70° siedenden Ligroin ließen sich Kristalle erhalten. Doch standen die hierzu benötigten Mengen des Lösungsmittels in solchem Mißverhältnis zur Ausbeute, daß aus Gründen der Laboratoriumstechnik auf die Reindarstellung auf diesem Wege durchaus verzichtet werden mußte. Da ferner bedauerlicherweise auch Destillation im luftverdünnten Raume nicht zum Ziele führte, indem hierbei die Verbindung zerstört wurde, wandte ich zur Reindarstellung des Phenols den weiter unten beschriebenen, etwas umständlichen, neuen Weg an.

Während das Benzyl-aethyl-m-amidophenol in technischer Beziehung schätzenswerte Eigenschaften besitzt, und daher eine große praktische Verwendung gefunden hat, zeigt es in rein chemischer Hinsicht im Gegensatz zum Dimethyl- und Diaethyl-m-amidophenol, äußerst unangenehme Eigenschaften, welche in engem Zusammenhang mit dem Vorhandensein der Benzylgruppe am Stickstoff zu stehen scheinen.

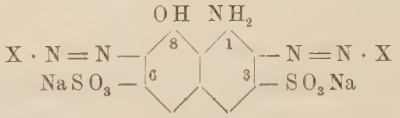
Zunächst habe ich versucht, das Verhalten des Benzyl-aethyl-m-amidophenols bei der Darstellung der Sulfosäuren der Benzeine laut dem Patent 97015 der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu studieren, indem ich es nach den Angaben dieses Patents mit Benzaldehyd und gechlorten Benzaldehyden in alkoholischer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zu kondensieren suchte. Da aber stets, im Gegensatz zu den Angaben des Patents, an Stelle der erwarteten Kondensationsprodukte „in derben Kristallen“ ein ganz schwach rosa gefärbtes, mikrokristallines, in Alkohol kaum lösliches Produkt ausfiel, das sich bei der Analyse als Sulfat erwies, und da aus diesem auf keine Weise das erwartete Kondensationsprodukt in kristallisierter Form frei gemacht werden konnte, so wandte ich mich nach einer großen Zahl vergeblicher Versuche der Darstellung anderer Verbindungen des Benzyl-aethyl-m-amidophenols zu.

Von den sogenannten primären Disazofarbstoffen der **Naphtalinreihe** sind im Laufe der letzten 16 Jahre eine Reihe technisch bedeutender Verbindungen erzeugt und in die Praxis eingeführt worden. Sie entstehen dadurch, daß durch geeignete Kombination von Diazoverbindungen mit bestimmten Dioxy- oder Amidooxynaphtalinen Farbstoffe ge-

schaffen werden, in welchen die Diazoverbindungen in die beiden verschiedenen Kerne des Naphtalins eintreten.

Hierbei ist natürlich eine große Zahl von Kombinationsmöglichkeiten gegeben, die auch zum größten Teil durch Patente erschöpft ist.

Von besonderer Bedeutung sind auf diesem Gebiete die Cassella'schen primären Disazofarbstoffe der Naphtalinreihe, Naphtolblauschwarzfarbstoffe genannt, von der allgemeinen Formel:



Naphtolblauschwarz (Hoffmann 1891)

Sie finden zum direkten Schwarzfärben von Wolle Verwendung und sind neben den sekundären Disazofarbstoffen ein vortrefflicher Ersatz des Blauholzes[1].

Ausgangsmaterial zu all diesen Farbstoffen[2] ist die Amidonaphtoldisulfosäure H, eine 1,8 Amido-3,6-disulfosäure. Die aus ihr mit einem Molekül p- oder m-Diazonitrobenzol, Diazoazobenzol in essigsaurer Lösung gebildeten Farbstoffe werden nach den Angaben des genannten Patents in alkalischer Lösung kombiniert mit einem Molekül irgend einer Diazoverbindung. Oder aber es werden 2 Moleküle eines solchen in saurer Lösung gebildeten Farbstoffs mit einem Molekül der Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoaethoxydiphenyl oder Diamidodiphenoläther zusammengelegt.

Wichtig ist hierbei, daß der in essigsaurer Lösung gebildete primäre Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung mit dem zweiten Molekül der Diazoverbindung kombiniert wird.

Nur so, das heißt, nur dann, wenn die erste Azogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe zu treten gezwungen wird, kann in sekundärer Reaktion die Bildung des Disazofarbstoffes vor sich gehen.

Zu den nach diesem Patent gebildeten Farbstoffen kam noch eine Reihe anderer, die, gleichfalls aus der H-Säure und den Diazoverbindungen anderer Basen gebildet, sich im Prinzip von dem obigen Typus nicht unterscheiden.

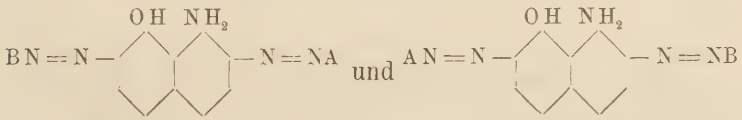
[1] Bülow, Chem. Techn. II. 276.

[2] D.R.P. 65651. Friedl. III. 675.

Wie schon erwähnt, bildet die H-Säure nur dann primäre Disazofarbstoffe, wenn die Kombination mit dem ersten Molekül des diazotierten Amins in saurer Lösung vorgenommen wurde, so daß die erste Azogruppe zur Amidogruppe in Orthostellung eintreten muß. Im Gegensatz hierzu hat die 1,8 Amidonaphtol-5-sulfosäure[1] die wichtige Eigenschaft, daß, wie C. Bülow durch Patente erwies, die Bildung des primären Monoazofarbstoffes gleichermaßen in saurer und alkalischer Lösung vor sich geht. So ergab sich beim Arbeiten mit dieser Säure die Vereinfachung, daß die Darstellung des Disazofarbstoffs in einer einzigen Operation vorgenommen werden konnte, wenn zur Bildung der Disazoverbindung dasselbe Amin verwandt werden sollte, wie zur Gewinnung des Monoazofarbstoffes.

Durch Variation der in die 1,8 Amidonaphtol-5-sulfosäure eingeführten Diazoverbindung gelangte auch hier die Technik zu einer großen Anzahl von Farbstoffen der Naphtolschwarzreihe.

Immerhin empfiehlt sich zur Gewinnung einheitlicherer Produkte das Zusammenlegen mit der ersten Diazoverbindung in saurer und dann die Ueberführung dieses Monoazofarbstoffs in den Disazofarbstoff in alkalischer Lösung. Je nach der Reihenfolge, in der man so die Diazoverbindungen — N = NA und — N = NB zuerst die eine in saurer und dann die andre in alkalischer Lösung kuppelt, erhält man hierbei die beiden Isomeren:



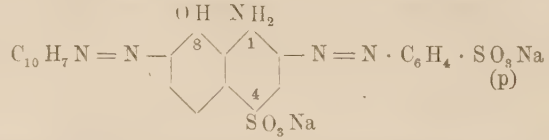
Ganz ähnlich, wie die hier angeführten und andere Amidonaphtolsulfosäuren besitzen auch einige nicht sulfierte Amidonaphtole die Eigenschaft, durch Aufnahme zweier Moleküle Diazoverbindungen primäre Disazofarbstoffe zu bilden; so besonders das δ-Amidophenol (1,7), wenngleich nicht mit allen Diazoverbindungen. Am besten erfolgt die Kuppelung mit Diazo-p-nitranilin. Diese Verbindung wird jedoch ihrer Unlöslichkeit wegen direkt auf der Faser erzeugt. Ähnlich reagiert die 1,6-Verbindung.

[1] D.R.P. 62289. Friedl. III. 457.

Zu diesen blauschwarzen Farbstoffen kamen nun im Jahre 1897 durch das Patent 91855 der Badischen Anilin- und Sodafabrik neue Farbstoffe durch Darstellung primärer Disazofarbstoffe mit 1,8 Oxynaphtylamin-5-sulfosäure (bezw. 4-sulfosäure). Unter diesen erlangte das, unabhängig von den Cassella'schen Patenten, von C. Bülow im Jahre 1890 erfundene Palatinschwarz eine besondere technische Bedeutung. Nach dem Patente geschieht die Darstellung der Disazofarbstoffe entweder mit 2 gleichen Molekülen einer Reihe von Diazoverbindungen oder es erfolgt die Kuppelung nacheinander durch Zusammenlegen der 1,8 Oxynaphtylamin-5(4)-sulfosäure mit einer und darauf mit einer andern Diazoverbindung.

Auch hier wird in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung gearbeitet, doch muß, wenn es sich um die Gewinnung einheitlicher gemischter Disazoverbindungen handelt, die Einwirkung der ersten Diazoverbindung in saurer Lösung erfolgen, um die Entstehung jeglicher Disazoverbindung zu verhindern. Die Kuppelung mit der zweiten, differenten Diazoverbindung erfolgt sodann in alkalischer Lösung.

Diese wichtigen Farbstoffe der Palatinschwarzreihe färben Wolle tief blauschwarz. Die Formel des Bülow'schen Palatinschwarz der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist:



Entgegen den inzwischen zahlreich dargestellten Disazofarbstoffen der Naphtalinreihe sind bis jetzt nur wenige Repräsentanten primärer Disazofarbstoffe der **Benzolreihe**, welche eine basische Gruppe enthalten, durch Untersuchungen von Bülow und Wolfs[1] dargestellt und beschrieben worden.

Um nun zu versuchen, ob das Benzyl-aethyl-m-amidophenol ähnliche Verbindungen liefere, und um zugleich den Einfluß der Benzylgruppe zu studieren, habe ich mit Hilfe des Benzyl-aethyl-m-amidophenols Disazofarbstoffe der Benzolreihe darzustellen versucht. Hierbei hat sich gezeigt, daß dieser Körper als „Komponent“ entsprechend dem von

[1] Inaug.-Diss. Tübingen 1889.

Bülow und Wolfs verwendeten Dimethyl-m-amidophenol nach dem von diesen angegebenen Verfahren[1] Disazofarbstoffe liefert.

Dieses besteht darin, daß der nach den Angaben v. Goldberger's[2] in mineral- oder essigsaurer Lösung gekuppelte Monoazofarbstoff des Benzyl-aethyl-m-amidophenols durch Zusammenlegen mit einer Diazoverbindung in alkalischer Alkohollösung und vollständiges Ausfällen durch Essig- oder Kohlensäure in die entsprechende Disazoverbindung (Tetrazoverbindung) übergeführt wird.

Außerdem war es interessant, zu untersuchen, wie sich das Benzyl-aethyl-m-amidophenol bei der von v. Pechmann und Schaal[3] veröffentlichten Kondensation mit Acetessigester zu sogenannten basischen Cumarinen verhielte.

Vor dieser waren nur wenige Amidocumarine dargestellt worden und zwar durch Frapolli und Chiozza[4], später von Gattermann[5] und von Biginelli[6].

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die von Duisberg und v. Pechmann[7] gefundene Cumarinsynthese aus Phenolen und Acetessigester sich auch auf Amidophenole übertragen lasse, so zwar, daß diese Reaktion in der Metareihe, analog den m-Phenolen, besonders leicht vor sich geht[8], stellte Schaal solche basische Cumarine dar aus Dimethyl-m-amidophenol und Acetessigester, bezw. Aethylacetessigester. Durch analoge Kondensation von Diaethyl-m-amidophenol mit Acetessigester ein kristallisiertes Produkt zu erhalten, gelang ihm dagegen nicht. Erst das in saurer Lösung gebildete Tribromid dieser Verbindung ergab eine kristallisierte Substanz.

Im Gegensatz zu dieser öligen Verbindung des Diaethyl-m-amidophenol-cumarins ergab das Benzyl-aethyl-m-amidophenol bei der entsprechenden Kondensation mit Acetessigester und Methylacetessigester in alkoholischer Chlorzinklösung schön

[1] A. a. O. p. 4.

[2] Inaug.-Diss. Budapest 1892. Über das Dimethyl-m-amidophenol und einige seiner Abkömmlinge.

[3] Inaug.-Diss. Tübingen 1898.

[4] A. 95. 253.

[5] B. 27. 1937.

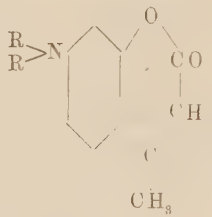
[6] C. B. 1897. II. 1147.

[7] B. 16. 2119.

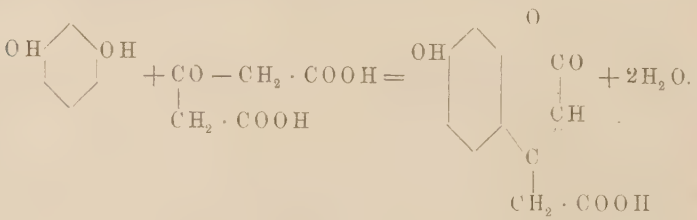
[8] B. 30. 277.

kristallisierte basische Cumarine, wenngleich auch hier die Kristallisation der anfangs öligen Reaktionsmasse nicht leicht und nur in recht bescheidener Ausbeute erfolgte.

O. Schwarz hat in einer späteren Arbeit[1] nachgewiesen, daß bei dieser Kondensation zu einem basischen Cumarin die Seitenkette in p-Stellung zur Amidogruppe tritt. Er bewies dies auf folgende Weise: In schwefelsaurer Lösung diazotierte er das von ihm gewonnene Amido-β-methyl-cumarin mit der berechneten Menge Natriumnitrit und erhielt durch Umkochen dieser Diazolösung unter Stickstoffentwicklung beim Erkalten Kristalle, welche sich durch Schmelzpunkt, chemisches Verhalten und durch die Analyse als solche des β-methyl-umbelliferons erwiesen. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß auch die basischen Cumarine entsprechend den Oxycumarinen und anderen in der Weise sich bilden, daß der Acetessigester in die p-Stellung zur Amidogruppe tritt, gemäß der Formel:



Wie B. S. Burton[2] gezeigt hat, geht die Kondensation von Resorcin mit Acetondicarbonsäure, bezw. deren Ester unter dem Einfluß kalter konzentrierter Schwefelsäure glatt vor sich. Durch bloßes Stehenlassen molekularer Mengen, der beiden Komponenten in der Säure, Eingießen in Wasser und Umkristallisieren des ausgefallenen Kristallpulvers, gelangte er zu einer wohlcharakterisierten Verbindung, der β-Umbelliferonessigsäure, gemäß der Formel:



[1] Inaug.-Diss. Tübingen 1899.

[2] A. 261. 167.

Vom Ester der Acetondicarbonsäure ausgehend, erhielt er entsprechend den Ester obiger Säure.

Da nun ähnliche Versuche mit Acetondicarbonsäureester zur Gewinnung basischer Cumarine bis jetzt überhaupt nicht gemacht worden waren, versuchte ich, sie durch Kondensation des Benzyl-aethyl-m-amidophenols mit Acetondicarbonsäureester herzustellen, und zwar durch Kochen der Komponenten in alkoholischer Chlorzinklösung, da sich Amidophenole mit konzentrierter Schwefelsäure nicht kondensieren lassen.

Die Isolierung der dieser β-Umbelliferonessigsäure oder deren Ester entsprechenden tertiären Amidoverbindung ist mir leider indes trotz langwieriger und verlustreicher Versuche nicht gelungen. Wohl trat während des mehrstündigen Kochens der Komponenten in molekularen Mengen nach ganz kurzer Zeit die Bildung des Laktonringes ein, was durch die äußerst starke, für die basischen Cumarine charakteristische blaue Fluoreszenz einer nach kurzer Zeit entnommenen Probe in organischen Lösungsmitteln sich erwies, allein es ließ sich auf keine Weise, auch nicht nach langen Wochen, das entstandene braune ölig-zähe Reaktionsgemisch, das sich leicht in den organischen Lösungsmitteln löst, direkt oder durch irgendwelche Kristallisationsmittel zum Kristallisieren bringen. So blieb, nachdem auch der Versuch, durch Verseifen des etwa gebildeten Esters mit Ätzkali die freie Säure zu isolieren, mißlungen war, als letztes Mittel zur Reingewinnung die Destillation im luftverdünnten Raume.

Zwar erreichte ich auf diese Weise die Isolierung wohlcharakterisierter schöner Kristalle aus der zähen Reaktionsmasse, allein die Analyse ergab, daß dieser Körper nicht die theoretisch erwartete tertiäre Amidoverbindung der β-Umbelliferonessigsäure, sondern eine um eine CO_2-Gruppe ärmere Verbindung repräsentierte. Da aus dem Acetondicarbonsäureester durch Abspaltung von CO_2 der Acetessigester entsteht, gemäß der Formel:

$$C_2H_5O_2C.CH_2.CO.CH_2.\boxed{COO}H = C_2H_5O_2C.CH_2.CO.CH_3 + CO_2,$$

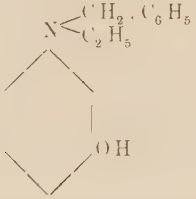
so mußte der so gewonnene Körper identisch sein mit dem schon früher aus Benzyl-aethyl-m-amidophenol und Acetessigester von mir dargestellten basischen Cumarin. In der Tat

zeigte die Analyse, Aussehen, Schmelzpunkt und Eigenschaften dieses Körpers vollkommene Übereinstimmung mit dem ersteren.

Diese Eigenschaft, CO_2 abzuspalten, steht in völligem Einklang mit dem von Burton[1] erwähnten Zerfallen der β-Umbelliferonessigsäure in Kohlendioxyd und β-Methylumbelliferon beim Erhitzen.

Möglich wäre immerhin, daß der daneben in ganz geringer Menge entstandene weit höher schmelzende, schön kristallisierende Körper die gesuchte Säure oder deren Ester wäre; im Unterschied zu dem basischen Methylcumarin zeigt er in alkoholischer Lösung durch Zusatz von Mineralsäure einen Umschlag der blauen Fluoreszenz in Grün. Jedoch war die von dieser Verbindung gewonnene Menge so gering, daß von der Analyse Abstand genommen werden mußte.

Das Benzyl-aethyl-m-amidophenol.



Im Patent 59996 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, einem Zusatzpatent zu dem eingangs erwähnten Rhodaminpatent 44002 erscheint das Benzyl-aethyl-m-amidophenol und dessen Darstellungsweise zum ersten Male. Indem 2 Moleküle desselben hier an Stelle des Dialkyl-m-amidophenols mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid kondensiert werden, gelangte die Fabrik zu einem symmetrischen Diaethyl-(methyl)-dibenzylrhodamin, das durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur in einen wasserlöslichen Farbstoff übergeführt wird. Dieser färbt Wolle und Seide in saurem Bade in rhodaminähnlichen, licht- und alkaliechten Tönen. Durch konzentrierte Schwefelsäure bei höherer Temperatur erhielt dieselbe Fabrik gemäß dem

[1] A. a. O. p. 169.

späteren Patent 98971 einen andern wasserlöslichen Farbstoff, der tannierte Baumwolle weniger gelbstichig, als Rhodamin 6 G anfärbt. Wird nach den weiteren Angaben dieses Patents in Analogie mit dem Patent 59996 ein Molekül Phtalsäureanhydrid mit 1 Molekül Benzyl-aethyl-m-amidophenol und einem Molekül eines zweiten (nicht benzylierten) m-amidophenols (oder Resorcin) kondensiert, so resultieren monobenzylierte Rhodamine (und Rhodole). Diese lassen sich durch Schwefelsäure in zwei verschiedene Sulfierungsstufen überführen. So erhält man wertvolle Farbstoffe, von welchen die niedrigere Sulfierungsstufe noch die Eigenschaft hat, tannierte Baumwolle schön anzufärben, während die höhere nur für Wolle und Seide verwendbar ist.

Die Herstellung des Benzyl-aethyl-m-amidophenols selbst erfolgt nach dem Patent 59996 wie folgt:

„10 kg monoaethylmetanilsaures Natron, in 20 l heißem Wasser gelöst, werden mit 6 kg Benzylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt; nach und nach setzt man 5 kg Natronlauge von 40° B. zu, wobei man Sorge trägt, daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit 95° nicht übersteigt. Wenn alles Benzylchlorid verschwunden ist, gießt man in 50 l Kochsalzlösung von 22° B. und filtriert nach dem Erkalten das abgeschiedene Natronsalz der Aethyl-benzylmetanilsäure ab, preßt und trocknet. 1,5 kg desselben werden in ein auf 240 bis 250° erhitztes Gemisch von 3 kg Kalihydrat und 0,2 l Wasser unter Rühren eingetragen und 1 Stunde auf 260 bis 265° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in 10 l Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert. Das abgeschiedene rohe Aethylbenzyl-m-amidophenol wird abfiltriert, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen abdestilliert. Das Aethyl-benzyl-m-amidophenol hinterbleibt als eine braune Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer hellbraunen Kristallmasse erstarrt, welche in Alkohol, Äther, Benzol sowie in Atzalkalien leicht löslich ist.“

Auf ganz dem gleichen Wege erhielten Gnehm & Scheutz[1] das Benzyl-aethyl-m-amidophenol: Bildung des benzyl-aethyl-

[1] J. pr. 63. 423.

metanilsauren Natrons (gewonnen durch Benzylierung des monoaethylmetanilsauren Natrons mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung, wobei ein Überschuß von Alkali zu vermeiden) und nachherige Kalischmelze bei bis zu 260° steigender Temperatur. „Das entstandene Benzyl-aethyl-m-amidophenol wird nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert und bleibt nach dessen Verdunsten als zähflüssiges, braunes Öl zurück, das allmählich erstarrt. Es ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol und besonders leicht in Essigäther und Chloroform, schwerer dagegen in Wasser."

Experimenteller Teil.

Die Reindarstellung des Benzyl-aethyl-m-amidophenols.

Bei meinen Versuchen über dieses Phenol ging ich aus von einem von der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel bezogenen technischen Produkt, das, wie mir diese Fabrik mitteilte, im Prinzip nach dem im Patent 59996 beschriebenen Verfahren hergestellt wird. Infolge seiner geringen Reinheit war es jedoch für meine Versuche unbrauchbar und daher zuvor zu reinigen.

Dieses technische Produkt stellte eine tief dunkel gefärbte violettbraune, wachsähnliche Masse von nicht durchweg körnigem Bruche dar. Schmelzpunkt etwa 54—58°. Beim Zerreiben harzig, nicht körnig.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, zersetzt sich das Phenol bei der Destillation im luftverdünnten Raum, auch gelang mir die Reinigung trotz einer großen Reihe leider stets vergeblicher Versuche durch direktes Umkristallisieren aus einem andern Lösungsmittel, als niedersiedendem Ligroin (35—70°) nicht. Und dieses Verfahren war, wenigstens für Laboratoriumszwecke, wegen der großen zur Kristallisation benötigten Mengen des Lösungsmittels, der Feuergefährlichkeit, der Schwierigkeit, das beim Kochen entweichende Ligroin vollständig zu kondensieren, und endlich der geringen Ausbeute wegen wenig brauchbar.

Bei dieser Kristallisiermethode aus Ligroin wurde das technische Phenol an dem mit einem in Kältemischung gebetteten Schlangenkühler verbundenen Rückflußkühler auf dem Wasserbade 3 Stunden lang mit der 30fachen Menge Ligroin (35—70°) ausgekocht und dann die leicht rötlich gefärbte

Lösung filtriert. Nach 2tägigem Stehen hatten sich, jedoch in sehr geringer Ausbeute, an den Gefäßwänden schöne derbe, braungefärbte Kristallrosetten festgesetzt, die keine harzige Beimengung zeigten und beim Zerreiben fast farblos waren. Schmelzpunkt 68°. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation ließ sich aus dem harzigen, dunklen Rückstand noch eine weitere, wenn auch sehr geringe Menge des Phenols in kristallisierter Form gewinnen.

Weit besser, als dieses aus den oben erwähnten Gründen wenig angenehme Verfahren erwies sich das folgende, von mir nach vielen vergeblichen Versuchen gefundene. Zwar ist es sehr umständlich und zeitraubend, jedoch gestattet es die Gewinnung eines sehr reinen Produkts in immerhin zufriedenstellender Ausbeute.

Nach diesem Verfahren werden 200 g des rohen Phenols heiß in 400 g Wasser und 200 g einer 30%igen Natronlauge unter Umrühren gelöst und die tief violettschwarz gefärbte Flüssigkeit durch Filtrierleinwand heiß filtriert. Nach Zusatz von 20 g Kochsalz in wenig Wasser kristallisiert das Benzyl-aethyl-m-amidophenol im Verlaufe mehrerer Stunden in schönen, an sich farblosen, durch anhaftende Mutterlauge jedoch tief violett gefärbten, glänzenden Blättchen aus; diese werden durch Leinwand abfiltriert. Aber es gelingt, wenigstens beim Arbeiten mit größeren Mengen, die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge nur ziemlich unvollständig, auch wenn noch so stark gepreßt und abgesaugt wird. Ein Nachwaschen mit irgend einer Flüssigkeit, auch mit 30%iger Natronlauge, führt nicht zum Ziele, und so hinterbleibt auf dem Filter das Natriumphenolat als durch die anhaftende harzige Mutterlauge noch ziemlich verunreinigte violettblaue Kristallmasse.

Auch durch Wiederholung des Verfahrens, d. h. nochmalige Umkristallisation aus Natronlauge, erhielt ich kein reineres, sondern eher ein noch mehr oxydiertes Produkt. Die Ausbeute an feuchtem Produkt betrug nach kräftigem Absaugen etwa 300 g einer noch harzigen Kristallmasse. Sie wurde in 2½ l kochend heißen Wassers und 250 g konzentrierter Salzsäure gebracht, unter Umrühren gelöst und durch ein Doppelfilter filtriert. Hierbei bleibt ein violettrotes, zähes Öl zurück, von welchem sich jedoch auch aus

dem Filtrat zähe Tropfen abscheiden. Dieses wird daher unter jedesmaligem Erwärmen noch 2—4mal filtriert, bis sich beim Erkalten aus der klaren, rotgelb gefärbten Flüssigkeit keine Öltropfen mehr abscheiden. Nun wird mit etwa 8 l Wasser verdünnt und mit einer filtrierten Lösung von 350 g Natriumacetat in etwa 2 l Wasser versetzt. Sofort fällt das Phenol als eine milchige Trübung aus. Diese erstarrt über Nacht in langen, zu Büscheln geordneten Nadeln, die aber noch immer durch ziemlich viel grauschwarzes Harz verunreinigt und daher noch nicht brauchbar zu Versuchen sind.

Die weitere Reinigung des Phenols von den durch Salzsäure mit in Lösung gegangenen harzigen Beimengungen geschieht nun über das salzsaure Salz. Es hat sich nämlich gezeigt, daß dieses aus wässriger Lösung eine ganz hervorragende Kristallisierfähigkeit besitzt.

Das halb gereinigte Phenol wurde daher in eine kochend heiße Mischung aus 4 Teilen Wasser und $1\frac{1}{2}$ Teilen konzentrierter Salzsäure gebracht und filtriert. Auf dem Filter bleibt dabei etwas Harz zurück.

Beim Erkalten setzen sich nun über Nacht schöne, derbe Kristalle am Boden und an den Wänden des Gefäßes ab, die in der oberen Hälfte blendend weiß sind, dem Boden zu jedoch, weil zuerst ausgefallen, durch dunkle, harzige Massen verunreinigt sind. Jetzt werden die reinen von den unreinen Kristallen mechanisch getrennt und für sich aufbewahrt. Die verunreinigten Kristallmassen werden darauf nach demselben Verfahren wiederholt gereinigt durch Lösen in heißer Salzsäure, Filtrieren vom Harz, Auskristallisierenlassen und mechanische Trennung der reinen, weißen Kristalle von den durch harzige Beimengungen verunreinigten, die sich jedesmal zuerst in den unteren Partien abscheiden. 4 bis 5mal wird dieser Prozeß wiederholt, bis eine möglichst reichliche Menge des reinen salzsauren Benzyl-aethyl-m-amidophenols gewonnen ist und nur noch zähes, tief dunkles Harz am Gefäßboden haftet. Es empfiehlt sich dabei, die halbgereinigten Kristalle nicht mit der verdünnten Salzsäure zu erwärmen, da sonst die harzigen Verunreinigungen leichter mit in Lösung gehen, sondern sie in die schon siedend heiße Salzsäure zu bringen und rasch zu filtrieren. Ferner ist es vorteilhaft, von

dem nach kurzer Zeit zuerst sich abscheidenden Bodensatz zu dekantieren, da dieser fast ausschließlich aus Harz besteht. Ein Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure nach der Filtration endlich vermehrt die Ausbeute an salzsaurem Salz ein wenig.

Die auf diese Weise erhaltenen farblosen Kristalle des salzsauren Phenols werden nun vereinigt und unter Zusatz von ein wenig Salzsäure in etwa der 100fachen Menge Wasser gelöst. Auf Zugabe einer konzentrierten Lösung von etwas mehr, als der berechneten Menge Natriumacetat fällt nun das Benzyl-aethyl-m-amidophenol als milchige Trübung aus. Über Nacht resultieren daraus mehr oder weniger derbe, bis zu 8 cm lange, zu Büscheln geordnete flache Nadeln, die abgesaugt und im Exsikkator getrocknet werden.

Aus den auf den Filtern und am Boden der Gefäße verbliebenen harzigen Ölen läßt sich durch das obige, wiederholte Umkristallisieren des salzsauren Salzes die Ausbeute an reinem Phenol noch um ein geringes steigern. Sie beträgt im ganzen etwa 50 % des rohen Phenols.

Die nach dieser, allerdings ziemlich umständlichen, Methode gewonnenen Kristalle sind anfangs so gut wie farblos; sie färben sich jedoch, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft durch Oxydation bläulich violett und zwar mit solcher Leichtigkeit, daß sie von einer ganz leichten Färbung niemals vollständig frei zu erhalten sind. Doch ist diese so unbedeutend, daß sie das Resultat der Analyse nicht beeinträchtigt.

Analyse.

I. 0,2322 g Substanz ergaben 0,677 g CO_2 und 0,1584 g H_2O
II. 0,1274 g „ „ 0,3705 g CO_2 und 0,0854 g H_2O
d. i. für $C_{15}H_{17}ON = 227$.

Gefunden: I. 79,5 % C II. 79,31 % C Berechnet: 79,3 % C
„ I. 7,8 „ H II. 7,49 „ H „ 7,5 „ H

0,2046 g Substanz gaben bei 16,2° Temperatur und 729 mm Druck 12,0 ccm Stickstoff, d. i. für obige Formel
gefunden: 6,54 % N berechnet: 6,2 % N

Die Kristalle schmelzen scharf bei 68°.

Das Phenol ist außerordentlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und den andern organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin. Es läßt sich aus diesen Lösungsmitteln in schönen

bald nadelförmigen, bald derberen, leicht gefärbten Kristallen umkristallisieren, aber allerdings erst, wie schon erwähnt, wenn es schon in vollkommen reiner Gestalt vorliegt.

In Wasser ist der Körper sehr schwer und erst beim Kochen löslich; nach dem Erkalten fällt er wieder aus.

Besonders hübsche Kristalle ergeben sich fast momentan, wenn man das Phenol in Benzol löst und nach vorsichtigem Zusatz von Ligroin (35—70°) bis zur eben beginnenden Trübung, die Wände reibt oder ein Kriställchen einimpft. Ähnlich verhält sich Schwefelkohlenstoff mit Ligroin. Auch Wasser fällt das Phenol aus alkoholischer Lösung kristallinisch.

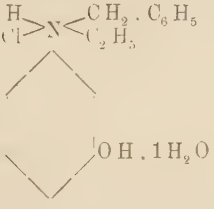
Infolge seiner immerhin noch ganz deutlich ausgesprochenen Basizität ist das Phenol in Mineralsäuren löslich, ebenso in organischen Säuren, wie Essigsäure und Oxalsäure. Während das salzsaure Salz, wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, vorzüglich kristallisiert, konnte ein kristallisiertes Sulfat oder Nitrat nicht erhalten werden; ebensowenig gelang die Darstellung des Pikrats oder Oxalats.

Beim Kochen mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung dunkel-rostbraun.

In Ätzalkalien ist das Phenol, auch in der Kälte, löslich, desgleichen in Ammoniak, in Soda dagegen naturgemäß nicht. Das Natriumphenolat kristallisiert leicht in schönen, weißen Kristallblättchen aus, die sich jedoch beim Aufbewahren unter Schwarzfärbung und Verharzen sehr leicht zersetzen.

Mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht, bildet das Phenol einen Silberspiegel, während Fehling'sche Lösung nicht reduziert wird.

Hydrochlorid des Benzyl-aethyl-m-amidophenols.



Löst man das gereinigte Phenol in etwas mehr, als der berechneten Menge heißer, konzentrierter Salzsäure mit etwa

1 bis 3 Teilen Wasser auf (in Anbetracht des großen Kristallisiervermögens des Salzes kann die Wassermenge noch beträchtlich vermehrt werden) und filtriert von etwaigen Spuren harziger Verunreinigungen, so scheiden sich in kurzer Zeit beim Erkalten schöne, derbe zu Rosetten geordnete Kristalle des salzsauren Phenols am Boden und an den Wänden ab. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wird diese Ausscheidung noch befördert.

Die hübschen, durchsichtigen Kristalle sind ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, aus dem sie, ebenso wie aus Salzsäure sich umkristallisieren lassen.

In organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc. sind sie unlöslich, leicht löslich dagegen in Eisessig und Alkohol.

Der Schmelzpunkt des Salzes ist 91°.

Der Körper hat einen äußerst bitteren Geschmack. Durch Natriumacetat wird er in wässeriger Lösung in das freie, kristallisierte Phenol verwandelt. An der Luft färben sich die anfangs farblosen Kristalle blaßrosa. — Beim Lösen in sehr viel Wasser zeigt das Salz Dissoziation, die jedoch auf Zusatz von wenig Salzsäure sofort verschwindet.

Zur Analyse wurden die Kristalle aus 10 %iger Salzsäure umkristallisiert, mit kaltem Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet.

Den Resultaten der Analyse nach hat das Salz ein Molekül Kristallwasser. Dieses direkt nachzuweisen, ist leider wegen des niedrigen Schmelzpunkts und wegen der schon bei gelindem Erwärmen erfolgenden Abspaltung von Salzsäure nicht möglich. Doch ist an dem Vorhandensein des Kristallwassers bei der Uebereinstimmung aller Analysen nicht zu zweifeln. Auch scheint das anfangs klar durchsichtige Salz bei längerer Aufbewahrung an der Oberfläche unter Erblinden zu verwittern.

Analyse.

I. 0,1633 g Substanz ergaben (aus wäss. Lösung gefällt) 0,0847 g AgCl
II. 0,2486 „ „ „ („ „ „ „) 0,1261 „ „
III. 0,2425 „ „ „ (im Bombenrohr erhitzt) 0,1209 „ „

Auf $C_{15}H_{17}NO.HCl.1H_2O = 281{,}5$ berechnet: 12,61 % Cl

Gefunden: I. 12,8 „ „
II. 12,5 „ „
III. 12,3 „ „

I. 0,2221 g Substanz gaben 0,525 g CO_2 und 0,1388 g H_2O
II. 0,1294 „ „ „ 0,3055 „ „ „ 0,0831 „ „
III. 0,2249 „ „ „ 0,5294 „ „ „ 0,1443 „ „

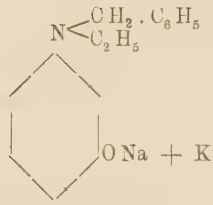
Berechnet auf obige Formel: 63,95 % C 7,1 % H
Gefunden: I. 64,47 „ „ 7,0 „ „
II. 64,39 „ „ 7,18 „ „
III. 64,19 „ „ 7,18 „ „

0,127 g Substanz gaben bei 22,5° und 735 mm Barometerstand 6,3 ccm Stickstoff.

Berechnet auf obige Formel: 5 % N
Gefunden: 5,4 „ „

Ohne Annahme von Kristallwasser (= 263,5) ergäben sich: 13,47 % Cl 68,31 % C und 6,83 % H.

Natronsalz des Benzyl-aethyl-m-amidophenols.



Obwohl im allgemeinen in Amidophenolen infolge der basischen Amidogruppe der saure Charakter nur noch sehr schwach sich bemerkbar macht, bildet dennoch, wohl unter dem Einflusse der negativen Benzylgruppe, das Benzyl-aethyl-m-amidophenol mit großer Leichtigkeit ein sehr schön kristallisierendes Natronsalz, über welches ja, wie erwähnt, auch seine Reindarstellung erfolgte.

Dieses Natronsalz bildet sich sogar mit solcher Leichtigkeit, daß das bloße Schütteln des (reinen) Phenols mit kalter, etwa 10 %iger Natronlauge genügt, um in wenigen Augenblicken die Umsetzung zu erzielen: Sofort erstarrt die Reaktionsmasse zu einem dicken Kristallbrei schöner, farbloser Kristallblättchen mit Seidenglanz.

Um das Phenolat zur Analyse rein darzustellen, wurden 4 g des reinsten Phenols in 20 g warme, 10 %ige Natronlauge gebracht. Sofort ging es in Lösung und im Verlauf einiger Stunden schieden sich beim Erkalten hübsche Kristallblättchen ab, die anfangs kaum merklich rosa gefärbt waren.

Aus einer 5 %igen Lösung kristallisierte das Phenolat dagegen nicht aus. Durch Zusatz von weiterer Natronlauge fielen aus der Mutterlauge noch weitere Kristallmassen aus.

Da das Salz mit Wasser eine hydrolytische Spaltung erleidet und sich in den organischen Lösungsmitteln sofort löst, so war es unmöglich, mit irgend einer Flüssigkeit die abfiltrierten Kristalle nachzuwaschen. Ich mußte mich daher darauf beschränken, sie (wegen des CO_2 Gehalts der Luft) so rasch als möglich gründlich abzusaugen und sie zwecks Analyse auf dem Tonteller fein zu zerreiben, worauf ich sie sofort zur Trocknung über $CaCl_2$ in den Exsikkator brachte und diesen evakuierte. Aber trotz aller Vorsicht ließ es sich nicht vermeiden, daß das Phenolat während des Trocknens innerhalb von 2—3 Tagen sich mehr und mehr dunkel färbte und verharzte. Nach 2—3 Wochen war es tief dunkelbraun, um dann, wenn nicht absolut luftdicht aufbewahrt, mehr und mehrzu verharzen und unter Schwarzwerden seine Kristallform vollständig zu verlieren.

So war es nicht verwunderlich, daß die Analyse keine genauen Zahlen ergab.

Analyse.

I.	0,6069 g	Substanz ergaben	0,1314 g	Na_2SO_4	= 7,02 % Na
II.	0,4973 „	„ „	0,1247 „	„	= 8,13 „ „
III.	0,2872 „	„ „	0,0707 „	„	= 7,98 „ „
IV.	0,5398 „	„ „	0,120 „	„	= 7,21 „ „
V.	0,5318 „	„ „	0,1226 „	„	= 7,47 „ „

Die Formel $C_{15}H_{16}ONNa = 249$ (ohne Kristallwasser) verlangt . . . . . 9,23 „ „

Diese Formel mit 1 Molekül Kristallwasser (= 267) . 8,61 „ „

„ „ „ 2 Molekülen „ (= 285) . 8,07 „ „

Bestimmung des Kristallwassers.

1,3859 g Substanz wurden unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstroms im Wasserbad auf 60° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, was allerdings mehrere Tage in Anspruch nahm.

Gefundener Wasserverlust: 0,1855 g = 13,39 % Kristallwasser.

Auf obige Formel mit 1 Mol. Kristallwasser berechnet 6,74 %

„ 2 „ „ „ 12,63 „

Wie sich aus diesen Zahlen ergibt, ist der Betrag des gefundenen Natriums, berechnet auf die einfache Formel $C_{15}H_{16}NONa = 249$ zu gering, wobei jedoch die einzelnen Analysen infolge der ziemlich weitgehenden, schon äußerlich

erkennbaren Zersetzung eine schlechte Übereinstimmung zeigen. Es ließ sich aber bei mehreren, einige Tage lang im Exsikkator getrockneten Substanzmengen sowohl qualitativ als quantitativ nachweisen, daß das Salz Kristallwasser enthält. Dies geschah durch längeres Erhitzen des in einem gewogenen Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Stopfen befindlichen Salzes auf 60° im Wasserbad, unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen, gut getrockneten Wasserstoffstroms. Da es hierbei zur Erzielung der Gewichtskonstanz eines mehrtägigen Durchleitens bedurfte, während dessen sich das Salz immer dunkler färbte, so ist auch die Bestimmung des Kristallwassergehalts keineswegs unbedingt zuverlässig. Immerhin erscheint die Annahme von 2 Molekülen Kristallwasser sowohl durch die Natrium- als durch die Wasserbestimmung als einigermaßen gerechtfertigt, so daß der Verbindung die Formel $C_{15}H_{16}NONa + 2H_2O = 285$ zukäme.

In reinem, kaum gefärbtem Zustand schmilzt das Salz bei 120°. Es ist leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln und auch in Wasser, von dem es jedoch zum Teil hydrolytisch gespalten wird.

Durch CO_2, auch durch die der Luft, wird es umgesetzt, wie alle Phenolate. Diese Eigenschaft hatte ich zu Anfang meiner Untersuchungen dazu benutzt, das Phenol aus dem Natriumsalz rein darzustellen. In der Tat erhielt ich durch zweistündiges Einleiten eines langsamen Stroms von CO_2 in eine wässrige Suspension des Natriumsalzes sofort eine milchige Trübung, die sich binnen kurzer Zeit in hübsche kleine Kristalle vom F. P. 68° umsetzte. Diese erwiesen sich bei der Analyse als Benzyl-aethyl-m-amidophenol.

Aber dieses Verfahren litt an dem Übelstande, daß, wie schon eingangs erwähnt, das aus dem rohen Phenol gewonnene Natronsalz noch eine reichliche Menge dunkler, harziger Verunreinigungen enthält, die durch ein Auswaschen nicht entfernt werden können. Besonders lästig war dieser Umstand bei der Verarbeitung größerer Mengen des Phenols: dann ließen sich die anhaftenden Harze durch Absaugen nicht so gründlich entfernen, wie beim Arbeiten mit ganz kleinen Mengen. Zwar ließ sich durch Lösen des verunreinigten Natronsalzes in heißem Wasser und Filtrieren ein Teil des

Harzes entfernen, ein anderer jedoch ging auch hierbei mit in Lösung. Auch blieb infolge der Hydrolyse freies Phenol auf dem Filter, wodurch sich Verluste ergaben.

So stand ich davon ab, das Phenol durch Kohlensäure in Freiheit zu setzen und wählte den schon beschriebenen Umweg über das salzsaure Salz.

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{17}NO)_2PtCl_6H_2 . 2H_2O = 899{,}5.$

Analog dem Verhalten des Ammoniaks liefern bekanntlich auch die tertiären Amine mit Platinchlorwasserstoffsäure gut kristallisierende Doppelsalze. In dieser Richtung mit dem Benzyl-aethyl-m-amidophenol angestellte Versuche zeigten, daß auch dieses die erwähnte Eigenschaft besitzt, doch ergab sich eine große Schwierigkeit, das Salz in größerer Menge darzustellen. Schon bei Versuchen mit ganz kleinen Mengen gelang die Abscheidung schöner Kristalle keineswegs immer, sondern es trat häufig Zersetzung ein, beim Arbeiten mit größeren Mengen jedoch erfolgte diese Zersetzung fast regelmäßig. Da sich das Salz absolut nicht umkristallisieren läßt — sowohl in Wasser, als in schwachen Säuren und organischen Lösungsmitteln tritt beim Erwärmen unter Abscheidung von Platin Zersetzung ein —, so hatte ich viele Mühe, ehe mir die Herstellung einer größeren Menge des Salzes gelang. Ich erreichte dies auf folgende Weise:

2 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol wurden in 120 g heißen Wassers mit 5,6 g 11,5%iger Salzsäure (2 Mol.) gelöst und filtriert. Nach beinahe vollständigem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden 140 ccm Alkohol hinzugegeben und sodann eine filtrierte Lösung von 2 g Platinchlorwasserstoff (10% Überschuß) in 30 g Wasser.

Über Nacht resultierten in befriedigender Ausbeute schöne goldgelbe Kristalle vom F. P. 186° (unter Aufperlen), über welchen sich jedoch in der Flüssigkeit eine geringe flockige Trübung befand; diese rührte wohl von Zersetzungsprodukten her. Von diesen Flocken wurden die am Boden liegenden

Kristalle durch Dekantieren getrennt und dann kurz mit Wasser nachgewaschen.

Das Salz ist löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, jedoch unter Zersetzung.

Es enthält 2 Moleküle Kristallwasser. Dieses wurde qualitativ und quantitativ nachgewiesen. Beim Erhitzen auf 110—120° verlieren die goldgelben Kristalle das Kristallwasser, ohne jedoch ihre Kristallform zu verändern. Ihre Farbe aber geht dabei in ein ganz helles Strohgelb über.

Analyse.

I. 0,1832 g Substanz, im Porzellantiegel verbrannt, ergaben 0,0394 g Pt
II. 0,5591 „ „ „ „ „ „ 0,120 „ „
III. 0,352 „ „ „ „ „ „ 0,0755 „ „
Berechnet auf $(C_{15}H_{17}ON)_2H_2PtCl_6 . 2H_2O = 899{,}5$: 21,65 % „
Gefunden: I. 21,5 % Pt II. 21,46 % Pt III. 21,45 % Pt.
Kristallwasserbestimmung: 0,1171 g Substanz verloren bei 110—120°: 0,0048 g H_2O
Berechnet auf obige Formel: 4,00 % H_2O Gefunden: 4,09 % H_2O.

Oxydation des Benzyl-aethyl-m-amidophenols.

Gegen Oxydationsmittel ist das Phenol sehr empfindlich; es wird durch solche leicht zerstört. Aus diesem Grunde durften auch (siehe später) die zur Kupplung verwendeten Diazolösungen einen Überschuß an freier HNO_2 nicht enthalten. Meist tritt bei der Oxydation Benzaldehydgeruch auf.

Ich versuchte, ob es möglich sei, die bei der Oxydation entstehenden Produkte zu isolieren und verfuhr dabei wie folgt:

10 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol wurden warm gelöst in 250 ccm 10 %iger Natronlauge und 300 g Wasser. Hierzu ließ ich unter gelindem Erwärmen langsam eine 5 %ige Kaliumpermanganatlösung hinzutropfen. Unter sofortiger Entfärbung der Permanganatlösung und Ausfallen von Braunstein erfolgte die Oxydation. Während dieser wurde die Reaktionsflüssigkeit durch eine kleine Flamme warm erhalten. Gegen Ende der Reaktion ging die rote Farbe des Oxydans in Smaragdgrün über und hielt sich längere Zeit. Als diese Farbe auch nach längerem Erwärmen nicht mehr verschwand, wurde die Oxydation unterbrochen. Verbrauch: etwa 980 ccm Permanganatlösung.

Nach dem Erkalten und Absitzen des schmutzigbraunen Niederschlags wurde von diesem filtriert und die gelb gefärbte alkalische Lösung, die nach Carbylamin roch, dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Verdampfen des Äthers hinterblieb in ganz geringer Menge ein unangenehm nach Carbylamin riechendes Öl, das nicht weiter untersucht werden konnte.

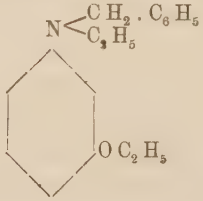
Die alkalische Hauptmenge wurde nun mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Diese gelb gefärbte ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet, filtriert und vom Äther befreit. Es hinterblieben braungefärbte, etwas harzige Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln und Wasser löslich waren.

Auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser waren die Kristalle, die als ein feines, dichtes Netz kleiner Nadeln ausfielen, nicht frei von einer gelben Färbung zu erhalten. Dagegen erhielt ich durch Sublimation prachtvolle, blendend weiße lange Nadeln, die sich durch Form und Aussehen, sowie durch den F. P. von 121° als Kristalle von Benzoesäure charakterisieren ließen.

Diese rührt wohl von der Benzylgruppe her. Ich versuchte, ob aus der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit noch ein anderes Oxydationsprodukt zu isolieren sei, jedoch gelang mir dies nicht. Es scheint darin in der Tat ausschließlich Benzoesäure enthalten zu sein.

Auch in ihrem chemischen Verhalten erweisen sich die isolierten Kristalle als solche der Benzoesäure.

Aethyläther des Benzyl-aethyl-m-amidophenols.



Der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyl oder ein andres Radikal bereitete anfangs Schwierigkeiten, doch gelang

mir zum Schluß die Darstellung des Aethyläthers auf folgende Weise: 10 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol und 7,5 g Jodaethyl (10% Überschuß) wurden in 5 g absolutem Alkohol gelöst und zusammen mit 3 g festem Ätznatron auf kleiner direkter Flamme am Rückflußkühler 2½ Stunden lang gekocht. Nach kurzer Zeit wurde die Reaktionsmasse grün und beim Erkalten schieden sich feine Kristallnadeln von NaJ ab. Der Geruch nach Jodaethyl ist fast ganz verschwunden. Nach mehrstündigem Stehen wird die dickflüssige Reaktionsmasse in Wasser gegossen, mit Natriumthiosulfat und Äther kräftig durchgeschüttelt und der ätherische Auszug sodann über Glaubersalz getrocknet. Nachdem die Hauptmenge des Äthers abgedampft, wird die Masse in einen Fraktionierkolben gebracht und zur gänzlichen Entfernung des Äthers und etwaigen Jodaethyls im Ölbade eine Stunde lang auf 120° erhitzt. Die Reinigung des gebildeten Aethyläthers geschieht darauf durch Destillation im luftverdünnten Raume. Nach kurzer Zeit, während welcher ein geringer Vorlauf übergeht, destilliert der Äther konstant bei etwa 250° bei 31 mm Druck.

Diese Fraktion, etwa 7 g, stellt eine honiggelbe, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die in organischen Lösungsmitteln sich leicht auflöst.

Auch in Säuren löst sich der Ester, während er naturgemäß in kalten und warmen Alkalien unlöslich ist. Beim längeren Stehen an der Luft färbt er sich dunkel.

Analyse.

0,2273 g Substanz ergaben 0,6651 g CO_2 und 0,1691 g H_2O

Berechnet auf $C_{17}H_{21}NO = 255$: 80,00% C 8,23% H

Gefunden: 79,8 „ „ 8,32 „ „

0,1849 g Substanz ergaben bei 19,2° und 730 mm Druck 9,4 ccm Stickstoff.

Berechnet auf obige Formel: 5,49% N

Gefunden: 5,6 „ „

Darstellung primärer Monoazokörper.

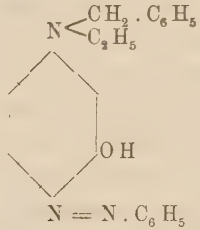
Durch die Arbeiten L. v. Goldberger's[1], Fr. v. Meyenburg's[2] und Patent 49844 der Farbenfabriken vormals

[1] Über das Dimethyl-m-amidophenol und einige seiner Abkömmlinge. Inaug.-Diss. Budapest 1892.

[2] Habilitationsschrift. Tübingen 1895.

Fr. Bayer & Co. Elberfeld, sowie die Arbeiten von C. Bülow und Wolfs[1] sind eine Anzahl primärer Monoazofarbstoffe substituierter m-oxy-aniline bekannt geworden, und ich versuchte mit Erfolg, solche aus dem Benzyl-aethyl-m-amidophenol herzustellen. Die Kupplung erfolgte am besten in mineral- oder essigsaurer Lösung und lieferte beim Ausgehen von reinen Materialien recht befriedigende Ausbeuten. Entsprechend den allgemeinen Orientierungsgesetzen tritt dabei die Diazogruppe in para-Stellung zur Amidogruppe.

[b Anilin-azo | b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2 . OH$.



10 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol wurden warm in einer Mischung von 400 g Wasser mit 8,5 g konzentrierter Salzsäure (doppelte Menge) gelöst und von geringen Spuren Harz durch Filtration getrennt. Zu dieser von außen durch Eis gekühlten Lösung tropfte in langsamem Strahl und unter Rühren mit der Turbine eine Diazolösung (140 ccm) aus: 4,1 g Anilin (1 Mol.), das in 12,6 g konzentrierter Salzsäure (3 Mol.) und 50 g Wasser gelöst und mit 3,2 g $NaNO_2$ = 16 ccm einer 20 %igen Nitritlösung (d. h. 100 ccm Lösung enthielten 20 g Nitrit) unter Einwerfen von Eisstücken diazotiert worden war.

Sofort nahm die Lösung eine rote Färbung an, die allmählich tiefer wurde. Nach 2stündigem Turbinieren wurde die Reaktionsflüssigkeit beiseite gestellt und, kühl aufbewahrt, die Nacht hindurch sich selbst überlassen. Am nächsten Morgen hatte sich am Boden neben geringen harzigen Verunreinigungen ein ziegelroter, feinkörniger Niederschlag ab-

[1] Inaug.-Diss. Tübingen 1899.

geschieden, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus 200 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 8,5 g = 58,5% der Theorie.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Wie aus vorstehendem ersichtlich, geht in diesem Fall die Kupplung glatt in saurer Lösung vor sich. Ein Zusatz der berechneten Menge Natriumacetatlösung scheidet aus der Mutterlauge nur noch eine geringe Menge eines harzigen Öles ab, ist also eher schädlich. Der Körper kristallisiert in wunderbar schönen, weinroten, federförmigen flachen Kristallen von bläulichem Flächenschimmer. Er hat den F. P: 117°.

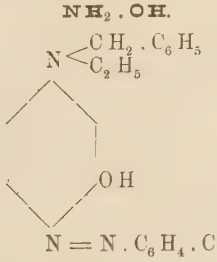
Löslich ist der Farbstoff in Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Alkohol mit orangegelber Farbe; die alkoholische Lösung nimmt beim Ansäuern mit Mineralsäure (nicht mit Essigsäure) sofort rote Farbe an. Lösung in konzentrierter H_2SO_4: rotorange, beim Verdünnen mit Wasser: orangegelb. Schwerlöslich in Mineralsäuren, mit roter Farbe. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnter Essigsäure.

Analyse.

0,192 g Substanz ergaben 0,5349 g CO_2 und 0,1084 g H_2O
Berechnet auf $C_{21}H_{21}N_3O$ = 331: 76,13% C 6,3 % H
Gefunden: 75,98 „ „ 6,32 „ „

0,1899 g Substanz ergaben bei 19,4° und 732 mm Druck 21,3 ccm Stickstoff.
Berechnet auf obige Formel: 12,6% N
Gefunden: 12,3 „ „

[b p-Toluidin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol



4,5 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol wurden in einer heißen Mischung von 200 g Wasser und 10 g konzentrierter Salzsäure gelöst, filtriert und von außen mit Eis gekühlt. Hierzu floß aus

dem Tropftrichter unter Turbinieren und Kühlung von außen eine kalte Diazolösung (80 ccm) aus 2,2 g p-Toluidin (1 Mol.), 6 g konzentrierter Salzsäure (3 Mol.) und 20 g Wasser; diazotiert mit 1,42 g $NaNO_2$ = 7,1 ccm der 20%igen Nitritlösung. Die Diazotierung erfolgte unter Einwerfen von Eisstücken.

Sofort nach Einfließen der Diazolösung begann sich die Flüssigkeit orangerot zu färben; diese Färbung nahm im Laufe mehrstündigen Turbinierens mehr und mehr zu. Über Nacht wurde kühl aufbewahrt. Im Gegensatz zur vorhergehenden Reaktion erfolgte jedoch hier das Ausfallen des Azofarbstoffes nicht aus salzsaurer Lösung. Zwar hatten sich am nächsten Morgen schöne, zu Rosetten angeordnete kräftige, orange gefärbte Kristalle am Boden und an den Wänden des Gefäßes abgeschieden, allein die nur ganz leichte Färbung und der Schmelzpunkt ca. 91° der Kristalle bewies, daß diese aus dem Hydrochlorid des Phenols bestanden. Ohne zu erwärmen und zu lösen wurde nun die Turbine wieder eingesetzt und allmählich eine filtrierte Lösung von 25 g Natriumacetat in 100 g Wasser zugegeben. Jetzt fiel über Nacht, nachdem das Rühren unterbrochen war, ein rot gefärbter, in Gestalt und Farbe an Granaten erinnernder Niederschlag aus, der aber durch viel Harz verunreinigt war. Zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol ergab in befriedigender Ausbeute prächtige orangerote, stark glänzende, durchsichtige Kristallblättchen vom F. P: 110°.

Unlöslich in Wasser und Alkali und in Essigsäure.

Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig, CS_2 mit oranger Farbe. In Säuren mit roter Farbe, aber sehr schwer, löslich.

Löslich in Eisessig und daraus durch Wasserzusatz in hübschen, rhombischen Kristallen ausfallend.

Lösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure rotorange, beim Verdünnen rot werdend.

Analyse.

0,1199 g Substanz ergaben 0,3361 g CO_2 und 0,0726 g H_2O

Berechnet auf $C_{22}H_{23}ON_3$ = 345: 76,5 % C 6,67 % H

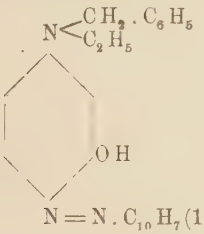
Gefunden: 76,45 „ „ 6,77 „ „

0,088 g Substanz ergaben bei 17° und 728 mm Druck 9,6 ccm Stickstoff.

Berechnet auf obige Formel: 12,17 % N

Gefunden: 12,12 „ „

[n 1 Naphtylamin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2.OH$.



Zu einer erkalteten, filtrierten Lösung von 5 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol in 300 g Wasser und 6,3 g konz. Salzsäure wird unter Eiskühlung und unter Turbinieren allmählich eine Diazolösung gegeben, die wie folgt bereitet wurde:

3,2 g α-Naphtylamin werden in 60 g Wasser mit 2,1 g konz. Salzsäure (1 Mol.) heiß gelöst; dann wird in Eis gestellt und kräftig durchgerührt. Es fällt hierdurch ein feiner Brei des salzsauren α-Naphtylamins aus. Nach Zusatz weiterer 3 g konz. Salzsäure ($1^1/_2$ Mol.) und 15 g Wasser wird nun die Suspension unter Einwerfen von Eisstücken mit der genau entsprechenden Menge Natriumnitrit bis zur Jodkaliprobe diazotiert, wozu 8 ccm einer 20 %igen Lösung (1,6 g $NaNO_2$) gebraucht wurden. Dabei schied sich ein schokoladebrauner, schaumiger Niederschlag ab, der wohl durch Selbstkupplung der Diazoverbindung mit noch unangegriffenem α-Naphtylamin entstanden war; er wurde abfiltriert.

Beim Einfließen der Diazolösung bekam die Reaktionsflüssigkeit sogleich eine rote Färbung, die im weiteren Verlauf an Intensität zunahm. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde unter Turbinieren mit einer Lösung von 17 g Natriumacetat in 100 g Wasser ausgefällt und am nächsten Morgen wurde der amorphe, feinkörnige Niederschlag von der fast farblosen Flüssigkeit abfiltriert.

Der Niederschlag war zinnoberrot und wurde beim Trocknen sehr hart. Mit Alkohol in Berührung gebracht, färbte er sich sogleich grünschwarz und metallisch glänzend.

Das Umkristallisieren erfolgte aus absolutem Alkohol. Doch war es mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, weil der Körper darin sich sehr schwer löste und auch nach dreilichem Auflösen nur als eine äußerst zähflüssige, prächtig bronzeglänzende, grünschwarze Masse ausfiel.

Beim dritten Male waren darin jedoch kleine Kristallaggregate erkenntlich und nach weiterem 2maligen Umkristallisieren aus absolutem Alkohol resultierten prächtige, zu Büscheln angeordnete flache Kristallnadeln mit metallisch grünem Glanz.

Aber selbst nach diesem 5maligen Umkristallisieren enthielt der Körper, wenn auch in ganz geringer Menge noch eine fremde Beimischung. Auf den Spitzen der Nadeln saßen nämlich leuchtend hellrote Kügelchen, kleiner als ein Stecknadelkopf. Ihr Schmelzpunkt war etwa 95°. So gut es ging, wurden sie mechanisch entfernt und der Körper wurde hierauf noch 2mal, im ganzen also 7mal, aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

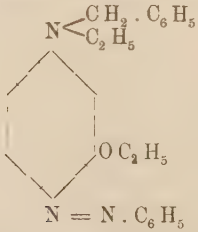
Die schwarzgrünen Kristalle haben den F. P: 111°. Beim Zerreiben werden sie karminrot.

Der Farbstoff sublimiert beim Erhitzen zinnoberrot. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht. Löslich mit orangeroter Farbe in Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol; letztere Lösung beim Ansäuern rhodaminrot werdend. Unlöslich in Essigsäure und Alkalien. Schwerlöslich in Mineralsäuren mit rhodaminartigem Farbton.

Analyse.

0,1297 g Substanz ergaben 0,3745 g CO_2 und 0,067 g H_2O
Berechnet auf $C_{25}H_{23}N_3O = 381$: 78,74 % C 6,04 % H
Gefunden: 78,75 „ „ 5,8 „ „
0,2335 g Substanz ergaben bei 17,8° und 736 mm Druck 23,7 ccm Stickstoff.
Berechnet auf obige Formel: 11,03 % N
Gefunden: 11,35 „ „

[b Anilin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol äther $NH_2.OH$.



Zur Herstellung dieses Körpers wurden 4,5 g des p. 35 beschriebenen Aethyläthers des Benzyl-aethyl-m-amidophenols

in 80 ccm Alkohol gelöst und von außen mit Eis gekühlt. Hierzu floß allmählich, indem mit der Turbine gerührt wurde, aus dem Tropftrichter eine kalte Diazolösung (80 ccm) aus: 1,7 g Anilin, gelöst in 6 g konzentrierter Salzsäure (3 Mol.) und 20 g Wasser; dies unter Einwerfen von Eisstücken diazotiert mit 6,63 ccm einer 20 %igen Nitritlösung = 1,33 g $NaNO_2$.

Schon beim Einfallen des ersten Tropfens der Diazolösung findet momentan eine Orangefärbung der leicht gelblichen alkoholischen Lösung statt, die immer tiefer, zuletzt kirschrot wird. Doch scheidet sich trotz 24stündigen Stehens aus dieser Lösung kein Niederschlag ab. Deshalb wurde nun unter Turbinieren mit der berechneten Menge Natriumacetat (8 g in 70 g Wasser) abgestumpft. Dadurch fällt ein metallisch glänzendes, schwarzgrünes Harz aus, das sich an den Wänden festsetzt. Nachdem es wiederholt mit Wasser gewaschen worden, wurde es beiseite gestellt; allein auch nach mehrtägigem Stehen erstarrte die etwas zäher gewordene Masse nicht. Auch vorsichtiges Ausfällen mit Wasser aus alkoholischer Lösung ergab keine Kristalle. Nun wurde das Harz in Äther aufgenommen und mit Ätzkali getrocknet. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich nun am Boden des Gefäßes schöne derbe Kristalle ab, die mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurden. Die ätherische Mutterlauge ergab durch längeres Stehen neben viel Harz noch weitere Kristalle.

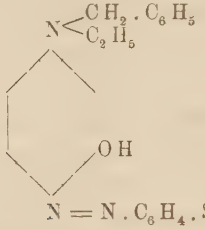
F. P: 103,5° nach 2maligem Umkristallisieren aus 96 %igem Alkohol. Der Körper kristallisiert in prachtvollen orangeroten flachen Kristallen mit starkem Flächenschimmer.

Er ist unlöslich in Wasser und Alkalien, spurenweise löslich in Essigsäure. Schwerlöslich in Alkohol und Ligroin, leichtlöslich dagegen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit oranger Farbe. In Eisessig löst er sich mit prächtig roter Farbe, in welche auch die orangegelb gefärbte alkoholische Lösung beim Ansäuern umschlägt. Ebenso löst sich der Farbstoff beim Kochen mit Mineralsäuren, wenn auch schwer, mit prachtvoll leuchtend roter Farbe. Gegen saure Dämpfe, z. B. solche von Salzsäure ist die Verbindung sehr empfindlich. Schon bei kurzem Stehen in Salzsäuregas enthaltender Luft geht die orangerote Farbe in ein tiefes Rot unter gleichzeitigem Mattwerden der Kristalle über.

Analyse.

0,0896 g Substanz ergaben bei 15,6° und 726 mm Druck 9,6 ccm N
Berechnet auf $C_{23}H_{25}N_3O$ = 359: 11,7 % N
Gefunden: 11,95 „ „
0,0778 g Substanz ergaben 0,2188 g CO_2 und 0,050 g H_2O
Berechnet auf obige Formel: 76,88 % C 6,96 % H
Gefunden: 76,70 „ „ 7,19 „ „

Natronsalz des [b Sulfanilsäure-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2.OH$.



$N = N . C_6H_4 . SO_3Na . 2H_2O$

15 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol wurden in 12,6 g konzentrierter Salzsäure mit 300 g Wasser heiß gelöst und filtriert. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung und unter Turbinieren hierzu allmählich eine durch eingeworfene Eisstücke gekühlte Diazosuspension gegeben, die wie folgt bereitet war: 13,8 g Sulfanilsäure oder die entsprechende Menge (15,3 g) des Natronsalzes wurden in 25 g konzentrierter Salzsäure und 250 g Wasser warm gelöst und unter Kühlung durch eingeworfene Eisstücke mit der berechneten Menge Natriumnitrit bis zur Jodkalireaktion diazotiert. Hierbei fiel die Diazoverbindung gegen Ende der Reaktion in fein verteilter Form aus. Ein Ueberschuß an freier HNO_2 ist zu vermeiden, da sonst infolge von Oxydation deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Sofort beim Zutröpfeln der Diazosuspension begann sich ein roter Niederschlag abzuscheiden, der nach Stehen über Nacht in der Kälte abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen wurde.

Den so gebildeten Farbstoff versuchte ich nun aus absolutem Alkohol umzukristallisieren, in welchem er sich erst nach längerem Kochen löste. Zuerst schied sich aus der

tiefdunkel gefärbten Lösung kein Niederschlag ab; erst nach einigen Tagen haftete am Boden des Gefäßes eine metallisch glänzende, grüne spröde Masse, die zwar kein Harz enthielt, eine kristallinische Struktur aber nicht deutlich zeigte. Immerhin verriet sie unter dem Mikroskop nach Reiben mit dem Glasstab an mehreren Stellen eine Tendenz zur Kristallisation.

Merkwürdigerweise war diese Masse unlöslich in Alkohol, aus dem sie doch ausgefallen war. Ebensowenig auch in den andern organischen Lösungsmitteln; schwerlöslich in Eisessig und Essigsäure, hieraus jedoch nicht auskristallisierend.

Wohl aber ergaben sich Kristallaggregate aus einer etwa 10—20 %igen Sodalösung. Diese erwiesen sich als identisch mit dem später noch zu beschreibenden Natriumsulfosalz.

Nach der Extraktion des Rohproduktes mit absolutem Alkohol blieben auf dem Filter hübsche kleine, seidenglänzende weinrote Kristalle der freien Sulfosäure zurück. Deren Umkristallisation zum Zweck der Analyse erwies sich aber wieder als äußerst schwierig, nur aus Eisessig ergab sich in äußerst träger Kristallisation nach vielen Tagen ein Konglomerat unschöner Kristallmassen. Es wurde daher von der Umkristallisation abgesehen, da ich die freie Säure auf andre Weise, wenn auch in weit kleineren Kristallen, erhielt.

Infolge dieser mißlungenen Versuche zur Darstellung der freien Sulfosäure wurde nun bei den ferneren Versuchen auf das Auskochen des rohen Farbstoffs mit Alkohol überhaupt verzichtet und dieser nach dem Auswaschen mit Wasser in 200 ccm einer 10 %igen Sodalösung gelöst und filtriert.

Aus der schmutzigbraunen Mutterlauge kristallisierten über Nacht gelborange Kristallbüschel aus, die in unreinem Zustande mehr gelb aussahen, nach weiterem Umkristallisieren jedoch eine schöne orangerote Farbe besaßen.

Dieses weitere Umkristallisieren kann aus Wasser erfolgen, jedoch sind so die schmierigen Verunreinigungen nur sehr schwer zu entfernen. Schöner kristallisiert das Produkt als ein dicker gelb-oranger Kristallbrei in reicher Ausbeute aus 96 %igem Alkohol aus. Nach 3—4maligem Umkristallisieren fällt der Farbstoff in schönen, orangerot gefärbten, zu Kugelbüscheln angeordneten Kristallaggregaten aus, die bis zu 1 cm Durchmesser haben. Die einzelnen Strahlen dieser

Bündel setzen sich aus unendlich vielen kleinen, flachen Blättchen zusammen, die Bronzeglanz besitzen.

Einen genauen Schmelzpunkt hat der Farbstoff als Sulfokörper nicht. Unter teilweiser Verkohlung schmilzt er bei etwa 258—268°. Aus der sodaalkalischen und aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich durch Stehenlassen in der Kälte, bezw. Abdampfen von etwas Alkohol noch beträchtliche Mengen des Farbstoffes gewinnen.

Infolge der auxochromen Sulfogruppe ist der Körper, der sich leicht in Wasser löst, ein Farbstoff. Wolle färbte sich aus saurem Bade sehr schön orange in gleichmäßigem Ton. Diese Färbungen sind gegen Licht wenig empfindlich. Wohl aber verändert sich der Farbstoff durch Zusatz noch so geringer Mengen von Säuren; das Orange schlägt sofort in ein tiefes Rot um. Der Körper läßt sich daher als Indikator bei der Acidimetrie verwenden, jedoch ist in großer Verdünnung der Farbenumschlag nicht so deutlich wie beim Methylorange.

Wie sich qualitativ und durch die Analyse nachweisen ließ, hat der Farbstoff 2 Moleküle Kristallwasser. Dieses konnte auch nach monatelangem Trocknen im Exsikkator durch Erhitzen auf 110—120° noch nachgewiesen werden. Durch das Vertreiben des Kristallwassers wird Form und Struktur der Kristallbündel nicht verändert, wohl aber die Nuance, die in Dunkelorange umschlägt. Dieselbe Veränderung geht auch an der Oberfläche von Kristallen vor sich, die längere Zeit im Exsikkator aufbewahrt wurden, und ist daher als „Verwitterung“ zu betrachten.

Analyse.

0,2173 g Substanz ergaben 0,0315 g Na_2SO_4
Berechnet auf $C_{21}H_{20}SN_3O_4Na \cdot 2H_2O = 469$: 4,9 % Na
Gefunden: 4,7 „ „
0,3076 g Substanz ergaben 0,157 g $BaSO_4$
Berechnet auf obige Formel . . . . . 6,82 % S
Gefunden: 7,0 „ „
I. 0,1472 g Substanz ergaben bei 16,8° und 732 mm Druck 12,2 ccm Stickstoff
II. 0,1779 „ „ „ „ 16° „ 738 „ „ 14,6 „ „
Berechnet auf obige Formel . . 8,95 % N
Gefunden: I. 9,26 % N II. 9,29 % N
0,1575 g Substanz ergaben 0,3123 g CO_2 und 0,0745 g H_2O
Berechnet auf obige Formel . . 53,73 % C 5,12 % H
Gefunden: 54,08 „ „ 5,29 „ „

Kristallwasserbestimmung:

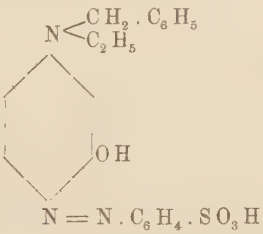
I. 0,4595 g Substanz, auf 110—120° zur Gewichtskonstanz erhitzt, verloren . . . . . 0,0355 g H_2O
II. 0,4527 g Substanz, auf 110—120° zur Gewichtskonstanz erhitzt, verloren . . . . . 0,0346 „ „
Berechnet auf obige Formel . . 7,67 % Kristallwasser
Gefunden: I. 7,72 „ II. 7,64 %.

Zur weiteren Kontrolle wurde nun auch das durch Erhitzen auf 110—120° vom Kristallwasser befreite Präparat analysiert und es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Entwässerter Farbstoff.

0,140 g Substanz ergaben bei 18° und 749 mm Druck 12,0 ccm Stickstoff
Berechnet auf $C_{21}H_{20}SN_3O_4Na$ (ohne Kristallwasser) = 433 : 9,7 % N
Gefunden: 9,76 „ „
I. 0,1371 g Substanz ergaben 0,2904 g CO_2 und 0,0567 g H_2O
II. 0,112 „ „ „ 0,2383 „ „ „ 0,0495 „ „
Berechnet auf obige Formel: 58,2 % C 4,62 % H
Gefunden I: 57,77 „ „ 4,62 „ „
II: 58,03 „ „ 4,94 „ „

[b Sulfanilsäure-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2.OH$.



Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist die Reindarstellung der freien Sulfosäure aus dem rohen Kopulierungsprodukte auf dem Weg der Umkristallisation nicht möglich. Wohl aber erhält man sie in reinem Zustande, indem man sie in der Wärme aus dem wie oben rein dargestellten Natriumsalz mit Säure in Freiheit setzt.

Zu diesem Zweck wird das mehrmals aus Alkohol umkristallisierte Natronsalz unter Zusatz von etwas Soda oder Natriumacetat in ziemlich viel Wasser warm gelöst und unter Erhitzen mit einem Überschuß Salzsäure versetzt. Sofort

schlägt die Orangefärbung in Rot um und es scheiden sich beim Erkalten hübsche, wenn auch sehr kleine, weinrote Kristalle der freien Säure ab. F. P: unscharf bei etwa 230°.

Diese ist ein wenig löslich in Wasser. Wollstoff damit unter Zusatz einer Spur Essigsäure gekocht, färbt sich schön gleichmäßig orange unter Erschöpfen des Bads.

Die Säure ist unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, kaum löslich in Aceton. Leicht löst sie sich in Eisessig und starker Essigsäure; durch Wasser wird sie daraus nicht gefällt.

Aus Eisessig kristallisiert der Körper äußerst langsam im Verlauf von Wochen, doch sind diese Kristalle meist wenig schön ausgebildet.

Aus Soda- oder Natriumacetatlösung kristallisiert leicht das Natronsalz der Säure aus. (S. vorher.)

Im Unterschied von diesem Natronsalz hat die freie Sulfosäure kein Kristallwasser, wie ein in dieser Richtung angestellter quantitativer Versuch ergab.

Schwefelbestimmung.

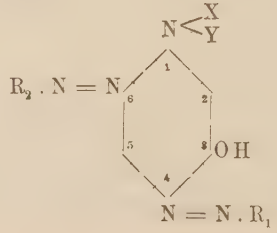
0,1876 g Substanz ergaben 0,1054 g $BaSO_4$

Berechnet auf $C_{21}H_{21}N_3O_4S = 411$: 7,78 % S

Gefunden: 7,71 „ „

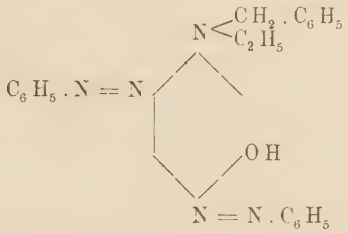
Darstellung primärer Disazokörper.

Wie C. Bülow und Wolfs (a. a. O.) gezeigt haben, lassen sich durch alkalische Kuppelung eines zweiten Moleküls einer Diazoverbindung mit einem aus saurer Lösung dargestellten primären Monoazokörper der Benzolreihe, speziell des Dimethyl-m-oxyanilins primäre Disazokörper gewinnen. Hierbei tritt die zweite Azogruppe aller Wahrscheinlichkeit nach in die 6 Stellung, während die erste in saurer Lösung in 4 eingreift, gemäß dem Formelbild:



Solche primäre Disazofarbstoffe versuchte ich nun aus dem Benzyl-aethyl-m-amidophenol herzustellen und dies gelang mir auch; hierbei erhielt ich, wenn 2 verschiedene Diazoverbindungen zusammengelegt wurden und zwar zuerst in saurer, dann in alkalischer Lösung, je nach der Reihenfolge, in der dies geschah, verschiedene Stellungsisomere. Dies ist ja auch a priori zu erwarten.

[b Anilin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol
NH$_2$. OH [azo-b Anilin]



3,31 g des nach p. 36 hergestellten Monoazofarbstoffes [b Anilin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol NH$_2$. OH wurden auf dem Wasserbad in 200 ccm 96 %igen Alkohols gelöst. Nachdem von außen durch Eis gekühlt worden, wurden 15 ccm einer 10 %igen Ätzkalilösung hinzugegeben; hierdurch wird die Färbung der Lösung braunrot.

Zu der alkalischen Reaktionsflüssigkeit wird nun unter Kühlung und Rühren mit der Turbine allmählich eine durch eingeworfene Eisstücke gekühlte Diazolösung (80 ccm) zugetröpfelt, die bereitet wurde aus 1,1 g Anilin ($1^1/_6$ Mol.), gelöst in 3 g konzentrierter Salzsäure und 10 g Wasser; diazotiert mit 0,84 g $NaNO_2$ = 4,2 ccm einer 20 %igen Lösung.

Alsbald wird die anfangs braunrote Lösung dunkelrot. Über Nacht wurde kühl aufbewahrt. Am nächsten Morgen hatte sich aus der roten Lösung ein feines, braunschwarzes Pulver neben einer wenig harzigen Verunreinigung niedergeschlagen. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und sodann aus absolutem Alkohol 2mal umkristallisiert. Da der Körper hierin ziemlich schwer löslich ist, so wurde er mit einer größeren Menge des Lösungsmittels etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Beim Erkalten dieser Lösung kristallisierten prächtige, kleine, oktaedrische Kristalle von metallisch grünschwarzem Glanze aus. In der Durchsicht und beim Zerreiben sind sie tiefrot. F. P: 129°. Löslich mit oranger Farbe in Chloroform, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Letztere Lösung beim Ansäuern mit nicht zuviel Mineralsäure rotwerdend, sonst zerstört. Unlöslich in Wasser, Alkali und Essigsäure.

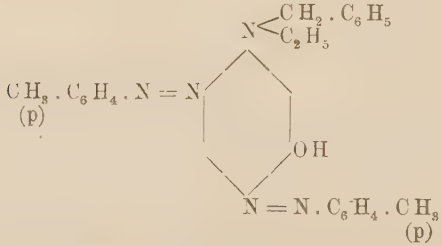
In heißer konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit chromgrüner Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser, unter gleichzeitiger Kühlung, in Rot umschlägt.

Ausbeute: 2 g des reinen Körpers = 45 % der Theorie.

Analyse.

0,1286 g Substanz ergaben 0,3499 g CO_2 und 0,0717 g H_2O
Berechnet auf $C_{27}H_{25}N_5O = 435$: 74,48 % C 5,75 % H
Gefunden: 74,21 „ „ 6,23 „ „
I. 0,1625 g Substanz ergaben bei 18° und 734 mm Druck 24,1 ccm N
II. 0,1005 „ „ „ „ 18° „ 739 „ „ 14,7 „ „
Berechnet auf obige Formel: 16,13 % N
Gefunden: I. 16,53 „ „ II. 16,41 % N.

[b p-Toluidin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2.OH$ [azo-b p-Toluidin].



3,45 g des auf p. 37 beschriebenen [b p-Toluidin-azo] b pr-Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2.OH$ wurden warm in 150 ccm 96 %igen Alkohols gelöst, mit 20 ccm einer 10 %igen Ätzkalilösung versetzt und von außen mit Eis gekühlt. Durch den Alkalizusatz wird die gelbbraune Lösung dunkelrot.

Hierzu floß nun in langsamem Strahl und indem mit der Turbine gerührt wurde, eine wie gewohnt durch eingeworfene Eisstücke gekühlte Diazolösung (60 ccm) aus: 1,25 g p-Toluidin (1 1/6 Mol.), warm gelöst in 3,3 g konzentrierter Salz-

säure (3 Mol.) und 10 g Wasser; nach dem Abkühlen diazotiert mit 4,205 ccm 20% $NaNO_2$-Lösung = 0,841 g Nitrit.

Über Nacht wurde kühl aufbewahrt und das am Morgen ausgefallene, feine zinnoberrote Pulver abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die Umkristallisation kann aus absolutem Alkohol erfolgen. Da jedoch selbst durch $1^1/_4$stündiges Kochen mit 500 ccm dieses Lösungsmittels nur ein geringer Teil des Körpers in Lösung ging, der sogleich in hübschen Kristallen ausfiel, so wurde versucht, die Kristallisation aus Eisessig vorzunehmen. In der Tat ergaben sich hieraus genau dieselben hübschen Kristalle. Daher wurde der auf dem Filter gebliebene Rückstand in 60 ccm Eisessig heiß gelöst. Nach dem Erkalten saßen am Boden und an den Wänden des Gefäßes sehr hübsche, kleine vierseitige Prismen von schönem, tief grün metallischem Glanze, in der Durchsicht, besonders an den Kanten, und beim Zerreiben granatrot. F. P: 154°.

Unlöslich in Wasser, Essig- und Mineralsäure.

Löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff mit orangeroter Farbe; kaum löslich in Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser und Kühlen durch Chromgrün gelbrot wird.

Analyse.

0,1207 g Substanz ergaben 0,3312 g CO_2 und 0,0704 g H_2O

Berechnet auf $C_{29}H_{29}N_5O = 463$: 75,16% C 6,26% H

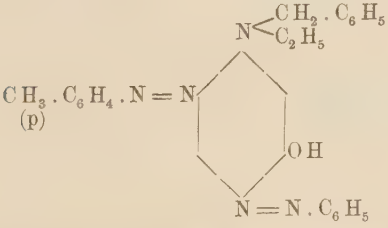
Gefunden: 74,84% C 6,52% H

0,1637 g Substanz ergaben bei 19,6° und 740 mm Druck 22,3 ccm Stickstoff.

Berechnet auf obige Formel: 15,12% N

Gefunden: 15,2% N.

[b Anilin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2.OH$ [azo-b p-Toluidin].



3,31 g des auf p. 36 beschriebenen Monoazofarbstoffs [b Anilin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2.OH$ wurden

in 200 ccm 96 %igen Alkohols gelöst und mit 15 ccm einer 10 %igen Ätzkalilösung versetzt; die rote Lösung wurde dadurch tief dunkelrot. Unter Turbinieren und Kühlung von außen wurde nun hierzu allmählich eine Diazolösung (150 ccm) gegeben, die wie in den vorher beschriebenen Reaktionen aus 1,1 g p-Toluidin, 2,9 g konzentrierter Salzsäure und 10 g Wasser hergestellt war, indem unter Kühlung durch eingeworfene Eisstücke mit 0,74 g $NaNO_2$ = 3,7 ccm einer 20 %igen Lösung diazotiert wurde.

Während des Rührens scheidet sich allmählich ohne harzige Beimengung ein braunroter, feinpulveriger Niederschlag ab, welcher, nachdem über Nacht kühl beiseite gestellt worden, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Der Körper wurde sodann aus absolutem Alkohol (130 ccm) 2mal umkristallisiert, indem seiner Schwerlöslichkeit wegen 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht wurde. Aus der dunkelroten Lösung kristallisieren im Verlaufe eines Tages prächtige Kristalle aus, metallisch grün bronzierend und sehr stark lichtbrechend. In der Durchsicht, speziell an den Kanten, erscheinen sie granatrot, desgleichen beim Zerreiben.

F. P: 116°.

Ausbeute 3 g.

Unlöslich in Wasser, Alkali, Essig- und Mineralsäure.

Löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Mineralsäuren unschön dunkel.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit kirschroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt er in Flocken aus.

Analyse.

0,1286 g Substanz ergaben 0,3512 g CO_2 und 0,0682 g H_2O

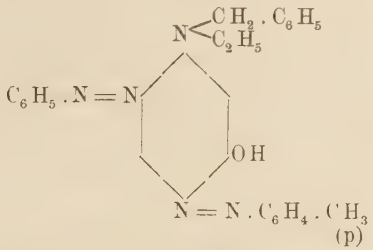
Berechnet auf $C_{28}H_{27}N_5O$ = 449: 74,83 % C 6,01 % H

Gefunden: 74,5 % C 5,93 % H.

0,1385 g Substanz ergaben bei 18,4° und 741 mm Druck 19,6 ccm Stickstoff.

Berechnet auf obige Formel: 15,6 % N Gefunden: 15,9 % N.

[b p-Toluidin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2 . OH$ [b-azo-anilin].



Der vorstehende Disazokörper war dadurch entstanden, daß zuerst in saurer Lösung das Benzyl-aethyl-m-amidophenol mit einem Molekül diazotierten Anilins zu einem Monoazokörper gekuppelt und dieser sodann in ätzalkalischer Lösung mit einem Molekül diazotierten p-Toluidins zu einer Disazoverbindung zusammengelegt wurde.

Wurde nun diese Reihenfolge umgekehrt, indem unter sonst gleichen Bedingungen zuerst in saurer Lösung mit diazotiertem p-Toluidin und sodann in alkalischer mit diazotiertem Anilin kombiniert wurde, so ließ sich im voraus die Entstehung einer dem vorher beschriebenen Körper isomeren Verbindung erwarten, deren Isomerie eben durch die in der Bildungsweise bedingten Stellungsverschiedenheit der beiden diazotierten Amine gegeben ist.

In der Tat gelang so die Darstellung des dem vorhergehenden stellungsisomeren Disazofarbstoffs.

Hierzu wurden 4,5 g der p. 37 beschriebenen Monoazoverbindung [b p-Toluidin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2 . OH$ warm in 250 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm 10%iger Ätzkalilösung versetzt und mit Eis gekühlt. Durch den Alkalizusatz färbt sich die Lösung dunkler, zugleich wird dadurch, wie auch in den vorherbeschriebenen Fällen, ein Auskristallisieren des Monoazokörpers verhindert. Zu dieser Lösung wurde nun unter Kühlung mit Eis und indem mit der Turbine gerührt wurde, allmählich eine Diazolösung (60 ccm) gegeben, die wie gewöhnlich hergestellt war aus 1,22 g Anilin (1 Mol.) gelöst in 3,75 g konzentrierter HCl (3 Mol.) und 10 g Wasser. Diese Lösung wurde unter Einwerfen von Eis diazotiert mit 0,95 g $NaNO_2$ = 4,74 ccm

einer 20 %igen Nitritlösung. Nachdem das Ganze über Nacht kühl gestanden war, befand sich am nächsten Morgen auf dem Boden des Gefäßes ein reichlicher, rotbrauner bis ziegelroter Niederschlag, der von der rotgefärbten Mutterlauge abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurde. Darauf wurde er zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert (je 250 ccm). Nach kurzer Zeit schied sich der Körper als ein dichtes Netzwerk schöner, seidenglänzender, feiner Nadeln ab. Ausbeute 2,8 g.

Während Farbe und Kristallgestalt der Verbindung von der des isomeren Körpers gänzlich verschieden sind, ist im Schmelzpunkt zwischen den beiden Verbindungen ein Unterschied nicht vorhanden: auch dieser Körper schmilzt bei 116°. Auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist von genau derselben kirschroten Nuance und scheidet beim Verdünnen mit Wasser gleichfalls rote Flocken ab. Beim Zerreiben der Nadeln, z. B. auf Ton, ist der Unterschied des roten Farbtons gleichfalls sehr gering. Immerhin ist die Farbe dieser Verbindung dann leuchtender und gelber als die der vorhergehenden. In der Löslichkeit in den organischen Solventien und der Unlöslichkeit in Säuren, Alkalien und Wasser entspricht der Körper genau seinem Isomeren. Auch wird er wie dieses durch konzentrierte Salzsäure unter Schwarzwerden sogleich zerstört.

Analyse.

0,1165 g Substanz ergaben 0,3205 g CO_2 und 0,0652 g H_2O

Berechnet auf $C_{28}H_{27}N_5O$ = 449: 74,83 % C 6,01 % H

Gefunden: 75,03 „ „ 6,26 „ „

0,1631 g Substanz ergaben bei 15,6° und 738 mm Druck 22,4 ccm Stickstoff.

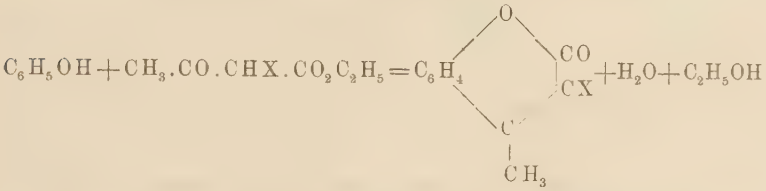
Berechnet auf obige Formel: 15,6 % N

Gefunden: 15,6 „ „

Die Einführung einer zweiten Diazoverbindung in die auf p. 39 beschriebene Monoazokombination [n α-Naphtylamin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2 . OH$ oder in die Verbindung [b Sulfanilsäure-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol NH_2 OH (p. 42) gelang mir trotz einer Reihe von Versuchen nicht. Ebensowenig die Darstellung des Disazokörpers aus [b Anilin-azo] b pr Benzyl-aethyl-m-amidophenol $NH_2 . OH$ (p. 36) und diazotiertem α-Naphtylamin.

Kondensation des Benzyl-aethyl-m-amidophenols zu basischen Cumarinen.

Wie v. Pechmann und Duisberg[1] im Jahre 1883 gezeigt haben, entstehen in der Seitenkette substituierte Cumarine durch Kondensation von Phenolen mit Acetessigester oder dessen Substitutionsprodukten nach der Gleichung:



Diese Synthese, die glatter und bequemer vor sich geht als die 1884 gleichfalls von v. Pechmann gefundene Cumarinsynthese aus Phenolen und Äpfelsäure, läßt sich, wie Schaal[2] gezeigt hat, mit Erfolg auch zur Herstellung sogenannter basischer Cumarine verwerten. Speziell tertiäre meta-amidophenole vereinigen sich mit Acetessigester unter dem Einfluß alkoholischen Chlorzinks, wenn auch in ziemlich mäßiger Ausbeute, zu basischen Cumarinen. Diese zeigen in organischen Lösungsmitteln, auch in den geringsten Spuren gelöst, eine prachtvolle blaue Fluoreszenz und sind löslich in Mineralsäuren, aus denen sie aber durch viel Wasser wieder ausfallen.

In Soda und kalten kaustischen Alkalien sind sie unlöslich. Auch durch langes Kochen mit Kali gelingt es nicht, den Cumarinring zu sprengen, und beim Ansäuern fällt das gebildete cumarinsaure Salz wieder als Cumarin aus.

Indem ich das Benzyl-aethyl-m-amidophenol in diesen Prozeß einführte, gelang es mir, die entsprechenden basischen Cumarine herzustellen, deren Verhalten mit dem der Schaal'schen identisch ist.

Da, wie O. Schwarz in einer späteren Arbeit[3] nachwies (siehe Einleitung), bei der Bildung dieser basischen Cumarine die Seitenkette in der para-Stellung zur Amidogruppe ein-

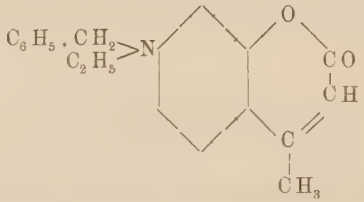
[1] B. 16. 2119.

[2] Inaug.-Diss. Tübingen 1898.

[3] Inaug.-Diss. Tübingen 1899.

greift, so muß in Analogie damit bei den von mir dargestellten zweifach substituierten basischen Cumarinen der Acetessigesterrest gleichfalls in die p-Stellung zur Amidogruppe eintreten.

p-Benzyl-aethyl-amido-β-methylcumarin.



14 g des Benzyl-aethyl-m-amidophenols wurden zusammen mit 8 g Acetessigester, 16 g absoluten Alkohols und 4 g frisch geschmolzenen Chlorzinks auf kleiner, direkter Flamme 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das dunkelgefärbte Reaktionsgemisch wurde nun unter Umrühren allmählich in $\frac{1}{2}$ l Wasser gegossen, das mit wenig Salzsäure angesäuert war. Unter wiederholter Erneuerung des Wassers wurde sodann die schmierig-ölige Masse mit dem Glasstab kräftig durchgeknetet, wodurch sie allmählich eine festere Konsistenz annahm, ohne jedoch, auch nicht nach langem Stehen, fest zu werden: nach wie vor blieb das Produkt eine schmutzig aussehende, klebrig harzige Masse.

Diese aus irgend einem Lösungsmittel zur Kristallisation zu bringen, erwies sich trotz vieler Versuche als unmöglich. So wurde denn das Harz in kochende verdünnte Salzsäure gebracht, kurze Zeit noch erhitzt und nun wurde von der großen Menge rötlich schmutziger Schmiere heiß filtriert und das Filtrat sogleich in viel Wasser eingegossen. Sofort fiel infolge von Hydrolyse eine blaß rötliche, milchige Trübung aus; die Flüssigkeit wurde nun beiseite gestellt.

Am Boden des Gefäßes befand sich am nächsten Morgen ein noch etwas klebriger, rötlichgrauer Niederschlag, während an der Oberfläche der Flüssigkeit ganz kleine Kriställchen schwammen. Nun wurde abfiltriert und der Niederschlag in Alkohol heiß gelöst. Mit wunderbar blauer Fluoreszenz ging dabei der Körper in Lösung, doch kam diese Fluoreszenz in der konzentrierten Lösung weniger zur Geltung, als in verdünnter.

Diese Lösung wurde mit Wasser vorsichtig bis eben zur Trübung versetzt, kurz wieder erwärmt und sodann sich selbst überlassen. Allmählich kristallisierten aus derselben hübsche, glänzende rhombische Blättchen aus, die nochmals auf die gleiche Weise aus wässrigem Alkohol umkristallisiert wurden.

An sich farblos, d. h. nur ganz leicht geblich gefärbt, besitzen die Kristalle doch infolge der geringen Färbung des Phenols einen leichten fleischrosa Farbton, der jedoch das Resultat der Analyse nicht beeinträchtigt. — Das Cumarin schmilzt bei 88°. Seine charakteristische Eigenschaft ist seine wunderbar blaue Fluoreszenz in organischen Lösungsmitteln, die auch bei leichtem Ansäuern nicht verschwindet.

Unlöslich in Wasser und Alkali.

Löslich in Benzol, Ligroin, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff mit der erwähnten blauen Fluoreszenz; besonders schön in Alkohol. Die Lösung in Essigsäure zeigt eine mehr grünliche Fluoreszenz.

Noch schönere, derbere Kristalle erhält man, wenn man zum zweiten Male direkt in konzentrierter Lösung aus Alkohol oder noch besser aus Äther umkristallisiert. Die schönen Kristalle zeigen dann ein ganz hervorragendes Brechungsvermögen und reflektieren, besonders in ihrer Mutterlauge befindlich, künstliches Licht in allen Farben.

Analyse.

0,2003 g Substanz ergaben 0,1197 g H_2O und 0,5704 g CO_2

Berechnet auf $C_{19}H_{19}O_2N = 293$: 77,81 % C 6,48 % H

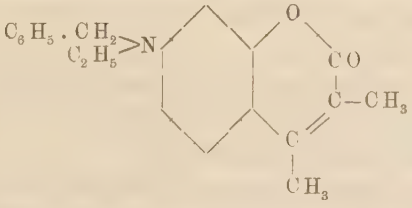
Gefunden: 77,66 „ „ 6,68 „ „

0,1904 g Substanz ergaben bei 17,1° und 736,5 mm Druck 8,4 ccm N

Berechnet auf obige Formel: 4,78 % N

Gefunden: 4,96 „ „

p-Benzyl-aethyl-amido-α-methyl-β-methyl-Cumarin.



20 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol wurden in 60 g absoluten Alkohols gelöst und mit 16 g Methyl-acetessigester

(berechnet 12,8 g) und 50 g etwa 45%iger alkoholischer Chlorzinklösung auf freier Flamme 13 Stunden am Rückflußkühler gekocht. (Die Chlorzinklösung wurde dadurch hergestellt, daß gleiche Teile frisch getrockneten Chlorzinks und absoluten Alkohols längere Zeit auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht wurden. Von der geringen Menge des ungelöst gebliebenen Rückstands wurde durch Abfiltrieren getrennt.)

Schon nach ganz kurzem Kochen geht die Kondensation zum Cumarin vor sich, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß eine Spur einer nach etwa halbstündigem Kochen entnommenen Probe in Alkohol eine deutliche blaue Fluoreszenz zeigt. An den Gefäßwänden scheidet sich während des Kochens ein äußerst feiner Niederschlag, wohl basisches Chlorzink, ab. Die Reaktionsmasse nimmt eine dunkle, rötlichbraune Färbung an.

Nach dem 13stündigen Kochen wurde sie noch warm als eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit in 1½ l mit Salzsäure schwach angesäuerten Wassers allmählich einfiltriert. Aus der dadurch entstehenden, milchigen Trübung schied sich über Nacht ein unschönes, schmutzigbraunes, zähes Harz ab, das auch nach Wochen trotz wiederholten Durchknetens mit öfters gewechselten Mengen angesäuerten Wassers nicht erstarrte.

Zur Reinigung wurde diese schmierige Masse nun entweder in verdünnter oder besser in konzentrierter Salzsäure aufgekocht und heiß von dem reichlich beigemischten Harz ab- und in viel Wasser einfiltriert.

Sofort fiel durch Hydrolyse das Cumarin als feine, rötlichgelbe, milchige Trübung aus, um dann über Nacht teils in Form ganz kleiner Kriställchen, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Gefäßwänden befanden, teils — und dies war weitaus die größere Menge — als halb zähe, halb kristalline, unscheinbare Masse am Boden des Gefäßes sich abzuscheiden. Diese Masse ergibt aus konzentrierter Lösung in Alkohol hübsche Kristalle.

Hat man von einer früheren Operation her schon ein Impfkristall, so empfiehlt sich, anstatt das Rohprodukt in Salzsäure zu lösen und mit Wasser auszufällen, dieses so-

gleich in wenig 96 %igem Alkohol zu lösen und nach dem Erkalten ein Kristall einzuimpfen.

So erhält man schöne, derbe, allerdings ziemlich violett gefärbte Kristalle. Die weitere Reinigung der auf beide Arten gewonnenen Cumarinkristalle erfolgt durch 2maliges Umkristallisieren aus Alkohol, der beim zweiten Male zur Erzielung schönerer Kristalle vorsichtig bis eben zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt wird.

Sind die Kristalle sehr stark gefärbt, so empfiehlt es sich, sie vor dem letzten Umkristallisieren dadurch zu entfärben, daß man sie in alkoholischer Lösung einige Minuten mit Tierkohle kocht und diese durch ein doppeltes Filter abfiltriert.

Auf diese Weise erhält man, in sehr geringer Ausbeute, schöne breite glänzende Kristallnadeln von leicht gelblichroter Farbe. F. P: 116,5°.

Unlöslich in Wasser, löst sich der Körper in organischen Lösungsmitteln mit prachtvoller blauer Fluoreszenz, besonders in verdünnter Lösung.

Löslich in Mineralsäuren, durch viel Wasser wieder ausfallend.

Unlöslich in Essigsäure, löslich dagegen in Eisessig mit schwacher Fluoreszenz.

Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu den alkoholischen Mutterlaugen lassen sich noch weitere Kristalle gewinnen. Dadurch wird die sehr bescheidene Ausbeute um ein Geringes vermehrt.

Analyse.

0,1321 g Substanz ergaben 0,3767 g CO_2 und 0,0803 g H_2O
Berechnet auf $C_{20}H_{21}O_2N$ = 307: 78,17 % C 6,84 % H
Gefunden: 77,78 „ „ 6,80 „ „
0,2217 g Substanz ergaben bei 16° und 733,5 mm Druck 9,3 ccm N
Berechnet auf obige Formel: 4,56 % N
Gefunden: 4,71 „ „

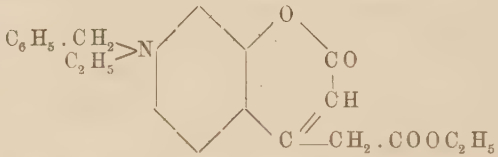
Kondensation von Benzyl-aethyl-m-amidophenol mit Acetondicarbonsäureester.

20 g Benzyl-aethyl-m-amidophenol wurden zusammen mit 18 g Acetondicarbonsäureester und 60 g etwa 45 %iger Chlorzinklösung auf direkter Flamme am Rückflußkühler 8 Stunden

lang gekocht und die entstandene dickliche, tiefdunkel gefärbte Reaktionsmasse warm in 1 l schwach salzsauren Wassers allmählich einfiltriert. Die anfangs dadurch entstehende milchige Trübung schied nach dem Stehen über Nacht eine braungefärbte, schmierige Harzmasse ab, deren Kristallisation unendliche Schwierigkeiten machte.

Zwar wurde die zähe Masse nach wiederholtem Durchkneten mit oftmals gewechseltem, schwach salzsaurem Wasser etwas fester, indem sie zugleich einen seideähnlichen Glanz annahm, allein auch nach wochenlangem Stehen erstarrte das Harz nicht, auch nicht, nachdem es in Äther aufgenommen und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet worden war. Auch alle Versuche, das schmierige Produkt aus den verschiedensten organischen Lösungsmitteln oder aus Säuren zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl.

So wurde denn zunächst versucht, ob es nicht gelänge, durch Verseihen des etwa gebildeten Esters



ein kristallisierendes Produkt zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde das harzige Rohprodukt auf direkter Flamme mit 60 ccm 10%iger Kalilauge ½ Stunde lang ausgekocht, doch ging nur ein Teil der Masse in Lösung; dieser wurde von dem am Boden sitzenden zähen, schmutzigbraunen Rückstand abgegossen.

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wodurch die anfangs entstandene milchige Trübung sich wieder löste, und dann mit Natriumacetat als schmutzigbrauner Niederschlag ausgefällt.

Dieser wurde in Äther aufgenommen und mit Glaubersalz getrocknet. Nachdem hiervon abfiltriert und der Äther verdampft war, hinterblieb das Produkt als schmutzig-violettbraunes, zähes Harz. Alle Versuche, dieses aus irgend einem Lösungsmittel zur Kristallisation zu bringen, waren erfolglos, so daß nach vielen vergeblichen Versuchen von der Untersuchung dieses unschönen Produkts Abstand genommen wurde.

Nur einmal erhielt ich aus Äther einige winzige, wenig schöne Kristalle, die bei etwa 140° schmolzen. Ihre Wiedergewinnung erwies sich aber als unmöglich.

Ein anderes Mal erhielt ich aus demselben Harz ebensowenige unreine Kriställchen, die, bei etwa 80° unscharf schmelzend, wohl identisch mit den folgenden waren. Die Hauptmenge des Harzes war und blieb jedoch eine häßlich schmierige Masse und ist dies noch heute.

Nun wurde der nach dem Auskochen mit Kalilauge zurückgebliebene zähe, braune Rückstand untersucht und zu diesem Zweck nach Auswaschen mit Wasser in Äther aufgenommen und über entwässertem Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem hiervon abfiltriert worden, kristallisierten beim langsamen Verdunsten des Äthers aus der Lösung prächtige derbe Kristalle aus, die leicht lila gefärbt waren und, besonders in der Mutterlauge befindlich, bei künstlicher Beleuchtung ein wunderbares Lichtbrechungsvermögen zeigten.

Nach nochmaligem Umkristallisieren hat der Körper den F. P: 88°.

Auch aus 96 %igem Alkohol läßt sich die Verbindung in denselben prächtigen, leicht gefärbten, lichtbrechenden Kristallen gewinnen, während sich aus wässerigem Alkohol flache Kristallblättchen vom Aussehen der auf p. 55 beschriebenen ergeben.

Die Lösung des Körpers zeigt in organischen Solventien die für die basischen Cumarine charakteristische prachtvolle blaue Fluoreszenz, aber leider repräsentierten die Kristalle nicht die gesuchte, theoretisch zu erwartende Verbindung. Sie waren vielmehr, wie schon der Schmelzpunkt von 88° vermuten ließ, auf Grund der Analyse und ihres ganzen chemischen Verhaltens identisch mit dem p. 55 beschriebenen p-Benzyl-aethyl-amido-β-methyl-cumarin.

Analyse.

0,2132 g Substanz ergaben 0,6077 g CO_2 und 0,1214 g H_2O

Berechnet auf obige Verbindung = $C_{19}H_{19}O_2N$ = 293: 77,81 % C 6,48 % H

Gefunden: 77,74 „ „ 6,37 „ „

0,3211 g Substanz ergaben bei 18° und 728 mm Druck 14,9 ccm N

Berechnet auf obige Formel: 4,78 % N

Gefunden: 5.12 „ „

Es war also unter dem Einfluß des Alkalis die CO_2-Gruppe aus dem Acetondicarbonsäurerest ausgetreten und dieser dadurch in den Acetessigesterrest übergegangen nach der Formel:

$$\boxed{COO}H.CH_2.CO.CH_2.COOX = CH_3.CO.CH_2.COOX + CO_2$$

Dadurch erklärt sich die Identität dieses Produktes aus dem Acetondicarbonsäureester mit dem früher aus Acetessigester dargestellten.

Nachdem somit auch auf diesem Wege die Reindarstellung des gesuchten neuen Cumarins mißlungen war, blieb als letzter Versuch zur Reinigung nur noch die Destillation im luftverdünnten Raume übrig, und diese wurde daher mit einer neuen Menge der wie oben hergestellten braunen, zähen Masse vorgenommen.

Zu diesem Zweck wurde das Harz in Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet, und im Fraktionierkolben. nachdem vorher die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbade abgedunstet war, durch Erhitzen im Ölbade von den letzten Spuren Äther befreit.

Erst nach längerem Sieden der Substanz — wie sich später zeigte, spaltete sich während dieser Zeit die CO_2-Gruppe ab — ging bei 32 mm Druck und etwa 285° ein konstant siedendes honiggelbes, klares, dickliches Öl über. Dieses wurde in Äther aufgenommen und in der Kälte beiseite gestellt. Es erfolgte anfangs lange keine Kristallisation; nachdem aber die Gefäßwand mit einem scharfkantigen Glasstabe gerieben worden, schossen im Laufe von 2 Tagen hübsche gelbbraune Kristalle an, die in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und dann noch zweimal aus Alkohol oder Äther umkristallisiert wurden.

So resultierten schöne goldgelbe, stark lichtbrechende Kristalle, die wiederum den F. P: 88° hatten. Hiernach und auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften — Löslichkeit in organischen Solventien mit prächtig blauer Fluoreszenz, Ausfallen durch Wasser aus saurer Lösung etc. — erwiesen sie sich als identisch mit dem durch Kochen mit Ätzkali gewonnenen Produkt. Die Analyse bestätigte dies.

Analyse.

0,102 g Substanz ergaben 0,2916 g CO_2 und 0,0612 g H_2O

Berechnet auf $C_{19}H_{19}O_2N = 293$: 77,81 % C 6,48 % H

Gefunden: 77,79 „ „ 6,71 „ „

0,1559 g Substanz ergaben bei 743 mm Druck und 16,4°: 6,7 ccm N

Berechnet auf obige Formel: 4,78 % N

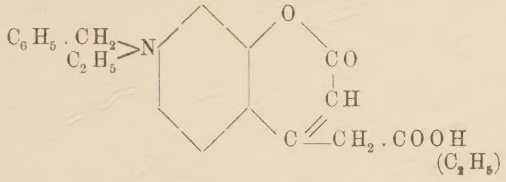
Gefunden: 4,89 „ „

Aus der ersten ätherischen Mutterlauge ergaben sich durch Einengen und fraktionierte Kristallisation in äußerst geringer Ausbeute etwas anders gestaltete Kristalle, die aus wenig Alkohol umkristallisiert wurden.

So erhielt ich hübsche gelbe Kristalle, zu Büscheln angeordnet. Sie zeigten den F. P: 150,5°.

Auch sie verliehen, in Alkohol gelöst, diesem eine prachtvolle blaue Fluoreszenz; im Unterschied von den vorher beschriebenen Cumarinen schlug diese jedoch beim Ansäuern mit Mineralsäure in grün um.

Es ist möglich, daß diese in so äußerst geringer Ausbeute gefundene Kristallisation die gesuchte Verbindung:



repräsentiert, allein die Entscheidung dieser Frage mußte leider infolge Mangels an Substanz offen gelassen werden.